

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES
DES COUCHES MINCES DE $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$**

ÉRIC QUENNEVILLE

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
SEPTEMBRE 1999**

© Éric Quenneville, 1999.



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-48869-1

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES
DES COUCHES MINCES DE $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$**

présenté par: QUENNEVILLE Éric

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. WERTHEIMER Michael R., DScA., président

M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MORIN François, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. YELON Arthur, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, M. Michel Meunier, pour m'avoir intégré très tôt dans son équipe de recherche, pour ses bons conseils et pour la confiance qu'il m'a accordée. Merci de m'avoir fait découvrir la physique du solide et les procédés de couches minces, ce sont des sujets passionnants. Je voudrais également remercier mon codirecteur, M. François Morin, pour son aide technique et scientifique dans la préparation des montages de mesures électriques, pour les nombreuses discussions que nous avons eues et pour sa rigueur scientifique. Je remercie particulièrement M. Arthur Yelon pour avoir suivi toutes les étapes de ce projet et pour avoir accepté d'être membre du jury. Merci aussi à M. Michael R. Wertheimer pour avoir accepté la présidence du jury.

J'aimerais souligner l'aide très appréciée de Ricardo Izquierdo qui m'a appris les rudiments du laboratoire, de Philippe Decorse pour son importante contribution au niveau de la caractérisation physico-chimique des échantillons, de Abdeltif Essalik lors de nos nombreuses discussions, de Lyne M. Cormier pour son support à Seattle, de Jean-Paul Lévesque pour le support technique et de Suzie Poulin pour certaines mesures XPS et AFM. Je remercie aussi tous les étudiants qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à ce projet : Jean-Sébastien Binette, Jean-Philippe Smits, Marc Lavertu, Mathieu D. Brossard, Cédric Coïa, Steve Guétre, Jean-Philippe Sylvestre, Souleyman T. Bah et ceux que j'oublie...

Finalement, je remercie le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ) pour leur support financier.

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire de maîtrise, nous montrons que la combinaison du dépôt par ablation laser (DAL) et d'un recuit est appropriée pour la préparation de couches minces de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (LSM5) et nous procédons à l'étude des propriétés électroniques de ce matériau. Avant d'entreprendre la caractérisation électrique des couches, nous nous sommes d'abord assuré de leurs propriétés physico-chimiques. Pour la caractérisation chimique, nous avons utilisé la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS), la spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X (EDS) et la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS). Cette caractérisation a révélé que la composition volumique des couches est bien stœchiométrique, mais que la composition de surface est enrichie en strontium. Un tel écart de composition était attendu puisque le même phénomène avait été rapporté pour des échantillons massifs de LSM5. Puisque c'est principalement la composition volumique qui importe lors de la caractérisation électrique, nous avons supposé que les couches minces possèdent bien la composition nominale pour les fins de la caractérisation électrique.

La structure cristalline des couches de LSM5 a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique a montré que les couches déposées par DAL sur un substrat de saphir à température ambiante sont amorphes. Puisque les couches doivent être cristallines pour les fins de l'étude de la conductivité électronique, celles-ci ont été recuites. Après traitement thermique, les couches présentent uniquement la phase pérovskite, elles sont polycristallines et les grains ne présentent pas d'orientation préférentielle. Nous avons profité du recuit pour réaliser une étude de la recristallisation des couches basée sur l'analyse de mesures de conductivité in-situ. Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de recuit sur la recristallisation et de trouver les conditions optimales de recuit.

La caractérisation morphologique des couches a été faite par profilométrie de contact, par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). Les couches déposées sont denses, lisses et ne présentent pas de « trous d'épingle ». La microscopie optique a permis de mettre en évidence le fait que des contraintes mécaniques importantes surviennent au sein de la couche durant les traitements thermiques (formation de « bulles » et de fissures). Nous avons proposé que ces défauts proviennent en grande partie de l'important écart d'expansion thermique entre la couche et le substrat. Il est fort probable que des couches déposées sur un substrat présentant un meilleur accord d'expansion thermique avec le LSM5, comme le LaAlO_3 ou le YSZ, conduisent à de meilleurs résultats. Après traitements à haute température, nous observons, par MEB ou par AFM, la présence de cristallites à la surface des films. La composition exacte, la structure, ainsi que l'origine de ces cristallites demeurent toutefois inconnues.

Après s'être assuré que les propriétés physico-chimiques des couches étaient suffisamment proches de celles attendues, nous avons débuté l'étude de leur conductivité à haute température. À première vue, le comportement de la conductivité semble assez singulier. D'abord, la conductivité augmente avec la température pour atteindre un maximum et diminue par la suite. Un tel comportement pourrait indiquer que les couches sont semi-conductrices et qu'au-dessus d'une certaine température, elles deviennent métalliques. Ce changement de comportement est souvent expliqué par une transition de phase à haute température, mais une telle transition n'est pas attendue dans cette plage de température. De plus, lorsque les mesures de conductivité sont comparées à des mesures effectuées sur le même matériau en volume, nous avons constaté de grandes dissimilitudes. En particulier, la conductivité volumique diminue avec la température, révélant un comportement plutôt métallique. Ce résultat étrange semble indiquer que le LSM5 passe d'un comportement métallique en volume à un comportement semi-conducteur en couche mince.

Après avoir mesuré le comportement thermique de la conductivité à basse température, les résultats obtenus deviennent plus compréhensibles. En fait, la conductivité dans le LSM5 n'est ni de type métallique, ni de type semi-conducteur. Aux très basses températures, la conductivité diminue avec la température pour atteindre un minimum près de la température de la pièce et augmente par la suite. Ce genre de comportement concorde très bien avec un transport de type polaronique. Plus précisément, nous avons montré que les porteurs de charge sont en fait des petits polarons se déplaçant adiabatiquement. En plus de confirmer le comportement polaronique, l'analyse des mesures de conductivité à basse température a permis d'extraire des paramètres physiques compatibles avec ceux tirés de l'analyse des résultats à haute température.

Lorsque les mesures de conductivité en couche mince ou en volume, sont exprimées dans le modèle polaronique, des corrélations apparaissent. Par exemple, les densités de porteurs (en volume: $9,1 \times 10^{21} \pm 0,5 \times 10^{21}$ pol./cm³ et en couche mince: $8 \times 10^{21} \pm 1 \times 10^{21}$ pol./cm³) sont très près de la densité de porteurs nominale du LSM5 ($n_{\text{LSM5}} = 8,4 \times 10^{21}$ pol./cm³). Ceci indique que tous les échantillons présentent une composition semblable à celle du LSM5 et que la plupart des sites de substitution sont activés électriquement. De plus, il est possible de voir une certaine correspondance entre la morphologie des échantillons (entre autres, la taille des grains) et l'énergie d'activation calculée dans le modèle polaronique. À partir de ces observations, les résultats obtenus en volume et en couche mince deviennent parfaitement compréhensibles. Des corrélations semblables ont aussi été montrées entre les mesures réalisées sur nos échantillons et celles présentées dans la littérature.

ABSTRACT

In this work, we study the electronic properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LSM5) thin films. These are prepared by pulsed laser deposition (PLD) followed by annealing. Before starting the electrical characterization of the films, their physical and chemical properties must be known. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS) were used to analyze film compositions. This characterization revealed strontium segregation at the surface of the film, but the bulk of the films shows the nominal LSM5 stoichiometry. Such departure from stoichiometry at the surface of the film was expected since the same behavior was reported at the surface of the bulk material. Because the overall composition of the film is more important than its surface composition, we suppose that films have the nominal LSM5 composition for the electrical characterization.

Film crystallography was studied by X-ray diffraction (XRD). This technique has shown that films prepared by PLD on sapphire substrates at room temperature are amorphous. Since films must be well crystallized for the electrical characterization, annealing must be done. After thermal treatment, XRD measurements confirmed that annealed films show only the perovskite phase and are polycrystallines. During annealing, a recrystallization study based on in-situ conductivity measurements, was performed. This study highlights the effect of annealing parameters on recrystallization of the films, and shows the optimal annealing conditions.

Film morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), by atomic force microscopy (AFM), by optical microscopy and by contact profilometry. The as-deposited films are all dense, smooth and pinhole-free. Depending upon thermal treatment, annealed films can show some physical defects (mainly “bubbles” and

cracks). We have proposed that these defects could be caused by a mismatch of the film-substrate thermal expansion coefficients. We think that substrates like LaAlO_3 or YSZ, which present much lower thermal expansion coefficient mismatch with LSM5, can lead to better results. For films treated at high temperature, SEM and AFM show the presence of crystallites on the surface of the film. However, their exact composition, structure and origin are still unknown.

Once the chemical and physical characterizations were completed, we began the study of the electronic conductivity of LSM5 film at high temperature. At first sight, the thermal behavior of the conductivity seems quite strange. Firstly, the conductivity increases with temperature until it reaches a maximum, and decreases after this point. This behavior suggests that films behave like a semiconductor and then, above a certain temperature, like a metal. This behavior is often explained by a high temperature phase transition, but we do not expect such a transition within this temperature range. Secondly, the thermal behavior of the conductivity in thin films does not correspond to that in the bulk. In fact, conductivity in bulk material decreases with rising temperature, showing a nearly metallic behavior in the whole range of temperature. From these results, we may conclude that bulk LSM5 changes from a metallic to a semiconductor behavior when prepared in thin film form.

With the thermal behavior of the conductivity measured at low temperature, the results obtained become more understandable. In fact, the conductivity in LSM5 is neither metallic nor semiconductor-like. At very low temperature, conductivity decreases with temperature to reach a minimum near room temperature, and then increases. This kind of behavior is well described by a polaronic transport model. In fact, we have shown that the charge carriers in LSM5 are small polarons which move adiabatically. In addition to the confirmation of the polaronic behavior, low temperature conductivity measurements permit one to deduce certain physical parameters which are compatible with these obtained from the high temperature conductivity analysis.

When thin film or bulk conductivity measurements are expressed in terms of the polaronic model, certain correlations can be noted. For example, we have shown that in both cases the carrier density (bulk: $9,1 \times 10^{21} \pm 0,5 \times 10^{21}$ pol./cm³, and thin film: $8 \times 10^{21} \pm 1 \times 10^{21}$ pol./cm³) is nearly the same as the nominal LSM5 carrier density ($n_{\text{LSM5}} = 8,4 \times 10^{21}$ pol./cm³). This result indicates that all samples have the LSM5 stoichiometric composition and that the vast majority of the substitution sites are activated. Moreover, we have shown that there is a certain correspondence between the sample morphology (e.g. the grain diameters) and the activation energy calculated from the polaronic model. From these observations, results obtained with bulk samples and with thin film samples become readily understandable. We have also shown some similarity between our results and the literature.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES FIGURES	xvii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xxi
 INTRODUCTION	 1
 CHAPITRE I : PROPRIÉTÉS DU $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ET PRÉPARATION EN COUCHES MINCES	 6
1.1 Introduction	6
1.2 Propriétés particulières du $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	6
1.2.1 Propriétés structurales	7
1.2.2 Propriétés électroniques et magnétiques	9
1.3 Dépôt par ablation laser	13
1.3.1 Principe	14
1.3.2 Montage expérimental	15
1.4 DAL du $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	19
1.4.1 Cibles	19
1.4.2 Substrats	20
1.4.3 Caractéristiques du dépôt et paramètres utilisés	22
 CHAPITRE II : CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE DES COUCHES MINCES DE $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	 24
2.1 Introduction	24

2.2	Caractérisation chimique.....	24
2.2.1	Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X	25
2.2.2	Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford.....	31
2.2.3	Spectroscopie par dispersion de l'énergie des rayons X	34
2.3	Caractérisation structurale.....	37
2.3.1	Profilométrie de contact	38
2.3.2	Microscopie optique	39
2.3.3	Diffraction des rayons X.....	44
2.3.4	Microscopie électronique à balayage	49
2.3.5	Microscopie à force atomique.....	52

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE DES COUCHES

	MINCES DE $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$.....	59
3.1	Introduction	59
3.2	Description des montages expérimentaux.....	60
3.2.1	Mesures de conductivité à haute température.....	60
3.2.2	Mesures de conductivité à basse température.....	62
3.3	Caractérisation électrique durant le recuit.....	63
3.3.1	Mesures de la conductivité en fonction de la température durant le recuit	63
3.3.2	Influence des paramètres de recuit sur les propriétés électriques	66
3.3.2.1	Montée en température.....	67
3.3.2.2	Pression partielle d'oxygène.....	68
3.3.2.3	Température de plateau	69
3.3.2.4	Durée du plateau	71
3.4	Comportement thermique de la conductivité des couches de LSM5 recuites.....	72
3.4.1	Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité des couches recuites	73

3.4.2	Effet des conditions de recuit sur la conductivité de couches de LSM5 recuites	74
3.4.3	Comparaison entre les mesures en couche mince et en volume ..	75
3.4.4	Mesures de conductivité à basse température sur couche mince recuite	77

CHAPITRE IV : TRANSPORT PAR PETITS POLARONS DANS LES MATÉRIAUX À FAIBLE MOBILITÉ..... 79

4.1	Introduction	79
4.2	L'approche expérimentale	80
4.3	Le polaron : quasi-particule	82
4.4	Approche classique du problème	83
4.5	Modèle semi-classique d'Holstein	91
4.5.1	Formalisme	91
4.5.2	Deux types de transition	93
4.5.3	Mobilité des porteurs en fonction de la température	94
4.5.4	Limitations du modèle d'Holstein	97
4.6	Phénomène de corrélation	98
4.7	Régime de basse température	99

CHAPITRE V : TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LES COUCHES MINCES DE $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 102

5.1	Introduction	102
5.2	Description des mesures de conductivité dans le modèle polaronique	103
5.2.1	Démonstration du déplacement adiabatique des polarons dans le LSM5	105
5.2.2	Démonstration du transport polaronique non-corrélé	107
5.3	Discussion des résultats en volume et en couche mince	108
5.3.1	Discussion sur les densités de porteurs	109

5.3.2 Discussion sur les énergies d'activation.....	111
5.4 Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature	114
5.5 Mesures de conductivité à basse température	117
5.6 Discussion sur l'effet de l'épaisseur de la couche sur la conductivité.....	121
 CONCLUSION	 123
 RÉFÉRENCES	 126

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Paramètres DAL utilisés pour toutes les couches minces étudiées électriquement.....	23
Tableau 2.1	Composés étalons utilisés pour la détermination des facteurs de sensibilité	26
Tableau 2.2	Composition élémentaire de la surface de la cible de LSM5 mesurée par XPS.....	28
Tableau 2.3	Composition élémentaire de la surface de couches minces de LSM5 mesurée par XPS.....	29
Tableau 2.4	Pics de diffraction indexés du LSM5 provenant d'une analyse effectuée en volume sur un fritté	46
Tableau 2.5	Intensité relative, position et largeur à mi-hauteur du pic principal (33°) du LSM5 en fonction de la température de recuit sous air.....	48
Tableau 3.1	Conditions expérimentales et paramètres mesurés pour six échantillons.....	66
Tableau 5.1	Équations des droites de corrélation et coefficients de corrélation linéaire aux différents modèles pour des mesures de conductivité en couche mince et en volume	105
Tableau 5.2	Paramètres physiques tirés de l'analyse des mesures de conductivité exprimées dans les modèles polaroniques adiabatique et non-adiabatique	106
Tableau 5.3	Conductivités mesurées à différentes températures avec les mobilités correspondantes.....	108

Tableau 5.4	Énergies d'activation, coefficients de corrélation, ordonnées à l'origine et densités de polarons calculées pour quelques échantillons de la Figure 5.2.....	110
Tableau 5.5	Énergie d'activation, coefficient de corrélation linéaire, ordonnée à l'origine et densité de porteurs calculés à partir des mesures de conductivité présentées à la figure 5.3.....	115

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Quelques mailles élémentaire de la structure pérovskite	7
Figure 1.2	Diagramme de phase du LSMx en fonction du degré de substitution en strontium ($0 \leq x \leq 0,7$) et de la température	8
Figure 1.3	Structure électronique de a) Mn^{3+} dans un site octaédrique avant et après la distorsion Jahn-Teller, b) Mn^{4+} dans un site octaédrique, c) manganite ferromagnétique avec $x = 0,3$	10
Figure 1.4	Densité d'état en fonction de l'énergie pour la structure de bande de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$	10
Figure 1.5	Conductivité volumique du LSMx en fonction du degré de substitution en strontium	11
Figure 1.6	Magnétorésistance négative observée dans des couches minces de $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ à diverses températures	13
Figure 1.7	Schéma de principe du DAL.....	15
Figure 1.8	Schéma du montage du DAL.....	16
Figure 1.9	Configuration utilisée pour les contacts dans le montage 4 fils	22
Figure 2.1	Spectre XPS de la cible de LSM5.....	28
Figure 2.2	Concentration en excès pour le lanthane, le strontium et le manganèse à la surface de frittés de LSMx après un recuit à $1000^\circ C$ dans l'air.	30
Figure 2.3	Section efficace relative et facteur cinématique pour différents éléments chimiques lors d'une caractérisation RBS	32
Figure 2.4	Spectre RBS et simulation d'une couche mince de LSM5 de 445 nm déposée à $25^\circ C$ et recuite à $650^\circ C$	34
Figure 2.5	Cartographie RX d'une couche mince de LSM5	36
Figure 2.6	Profil d'une couche mince de LSM5 après recuit à $800^\circ C$	38

Figure 2.7	Microscopie optique d'une couche mince de LSM5 sur substrat de saphir après dépôt	40
Figure 2.8	Microscopie optique d'une couche mince de LSM5 après un recuit à 600°C	41
Figure 2.9	Microscopie optique d'une couche mince de LSM5 après un recuit à 800°C	42
Figure 2.10	Microscopie optique d'une couche mince de LSM5 après un recuit à 900°C	43
Figure 2.11	Comparaison entre les clichés de diffraction obtenus pour une couche mince de LSM5 en mode θ -2 θ et en mode rasant.....	45
Figure 2.12	Diffractogrammes de la cible de LSM5 et du substrat de saphir.....	46
Figure 2.13	Diffractogrammes de couches minces de LSM5 recuites dans l'air à différentes températures.....	47
Figure 2.14	Intensité relative et largeur à mi-hauteur du pic principal (33°) du LSM5 en fonction de la température de recuit sous air.....	49
Figure 2.15	Image MEB de la cible de LSM5 utilisée pour le DAL.....	51
Figure 2.16	Image MEB d'une couche mince de LSM5 recuite à 900°C	51
Figure 2.17	Image MEB d'une couche mince de LSM5 recuite à 900°C grossie 25000 fois	52
Figure 2.18	Image AFM d'une couche mince de LSM5 recuit à 600°C	54
Figure 2.19	Image AFM d'une couche mince de LSM5 recuite à 900°C	55
Figure 2.20	Image AFM d'une couche mince de LSM5 recuite à 900°C à un plus fort grossissement	56
Figure 2.21	Évolution de la taille des grains dans des frittés de LSM2 en fonction de la température de frittage	57
Figure 3.1	Montage de conductivité de type 4-pointes conçu pour mesures à haute température.....	61

Figure 3.2	Montage de conductivité de type 4-fils conçu pour mesures à basse température.....	63
Figure 3.3	Modification de la conductivité lors du premier recuit d'un film préparé à T_{ambiante}	64
Figure 3.4	Superposition des courbes de recristallisation dans l'oxygène (essai 4-1), l'air (essai 3-1) et l'azote (essai 5-1).....	69
Figure 3.5	Évolution de la conductivité d'une couche mince de LSM5 durant le plateau.....	72
Figure 3.6	Mesures de la conductivité en fonction de la température pour une couche mince de LSM5 sous différentes pressions partielles d'oxygène ($P_{O_2} = 0,01, 0,21$ et $1,0$ atm).....	74
Figure 3.7	Conductivité en fonction de la température pour des couches minces de LSM5 recuites sous différentes conditions	75
Figure 3.8	Comparaison des mesures de conductivité en couche mince et en volume exprimées directement en fonction de la température	76
Figure 3.9	Comportement de la conductivité d'une couche mince de LSM5 à basse température entre 12 et 300 K	77
Figure 3.10	Comportement de la conductivité d'une couche mince de LSM5 entre -260 et 850°C	78
Figure 4.1.a	Déformation de la maille pérovskite causée par un électron localisé au centre de la maille	83
Figure 4.1.b	Modélisation bidimensionnelle de la distorsion du réseau.....	83
Figure 4.2	Schéma énergétique du système polaronique en fonction de q	84
Figure 4.3	Illustration du mécanisme de saut aléatoire activé thermiquement	86
Figure 4.4	Schéma énergétique du polaron en fonction du paramètre x	88
Figure 4.5	Auto-piégeage d'un électron sur quelques mailles cristallines.....	90
Figure 4.6	Comportement de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température dans le modèle polaronique	97

Figure 5.1	Mesures de la conductivité en fonction de la température pour une couche mince de LSM5 exprimée dans le modèle polaronique adiabatique et non-adiabatique à haute température.....	104
Figure 5.2	Comparaison entre les mesures de conductivité faites en volume et sur les couches minces recuites sous différentes conditions.....	109
Figure 5.3	Comparaison des mesures de conductivité avec la littérature.	115
Figure 5.4	Mesures de conductivité sur une couche mince de LSM5 à basse température exprimées dans le modèle de bande.....	118

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

AFM	Microscopie à force atomique
CET	Coefficient d'expansion thermique
DAL	Dépôt par ablation laser
DEKTAK	Profilométrie de contact
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X
ESCA	Spectroscopie électronique pour analyse chimique
IREQ	Institut de Recherche d'Hydro-Québec
LSM _x	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
LSM5	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$
MEB	Microscopie électronique à balayage
MOCVD	MetalOrganic Chemical Vapor Deposition
RBS	Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford
RX	Rayons X
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide
UV	Ultraviolet
XPS	Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X
YSZ	Zircone stabilisée à l'yttrium

INTRODUCTION

Depuis déjà plusieurs années, les scientifiques tentent d'élaborer des solutions de rechange au pétrole comme source d'énergie dans les automobiles. D'abord parce que cette ressource est non-renouvelable, mais surtout parce que les moteurs à combustion interne sont très polluants. La pression des environnementalistes se fait de plus en plus forte, mais l'élément déclencheur qui a fait presser le pas aux constructeurs automobiles ces dernières années est certainement le projet de loi adopté en septembre 1990 par l'État de la Californie. Celui-ci précise que depuis janvier 1998, la part des ventes de véhicules non-polluants doit excéder 2% des ventes totales pour qu'un constructeur ait le droit d'écouler ses voitures en Californie. Cette loi prévoit aussi que cette proportion devra passer à 10% en 2003. Les constructeurs ont déjà fait de grands progrès pour rencontrer ces exigences et, présentement, plus de 3000 véhicules sans émission de polluants sont sur les routes de la Californie.

Le développement des voitures électriques est limité par celui du stockage de l'énergie. Pour cette raison, parallèlement au développement de batteries plus performantes, l'industrie tente de mettre au point des piles à combustible. La technologie des piles à combustible promet d'être une façon beaucoup plus efficace et propre d'opérer un véhicule tout en offrant des performances comparables à celles des véhicules propulsés par combustion interne. Comme pour la batterie, le principe derrière la pile à combustible est basé sur une conversion d'énergie chimique en électricité. Une des électrodes de la pile est placée dans le combustible, de l'hydrogène par exemple, alors que l'autre est exposée à l'oxygène. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte. Tant que la pile est alimentée en combustible, elle produit de l'électricité.

Il existe différentes piles à combustible et parmi celles-ci, la pile à combustible à

oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) est particulièrement prometteuse. Sa température d'opération particulièrement élevée ($\sim 1000^\circ\text{C}$) assure que le combustible s'oxyde rapidement et atteint l'équilibre thermodynamique si suffisamment d'air est fourni à la cathode. De plus, cette haute température de réaction permet d'éliminer l'utilisation de catalyseur coûteux comme le platine. Les SOFC peuvent atteindre au moins 96% du voltage théorique en circuit ouvert ce qui constitue un avantage important par rapport aux autres piles. Cette performance s'explique par le fait que son électrolyte est complètement solide, ce qui réduit considérablement les fuites de gaz. En l'absence de chutes de potentiel importantes, elles peuvent aussi opérer à des densités de courant beaucoup plus élevées que celles des piles concurrentes tout en présentant une meilleure efficacité de conversion du combustible.

À cause de la très haute température d'opération des SOFC, le choix des matériaux est très restreint. L'électrolyte généralement employé est la zircone stabilisée à l'yttrium ($\text{ZrO}_2 + 8\text{-}12\%\text{mol. Y}_2\text{O}_3$, YSZ). Cette céramique est un bon conducteur d'ions O^{2-} et possède une conductivité électronique très faible. Un cermet poreux, souvent le Ni/ZrO_2 , est utilisé à l'anode. Le matériau de cathode doit être un bon conducteur mixte (i.e. conducteur d'ions O^{2-} et d'électrons). Certaines céramiques de structure pérovskite présentent de telles qualités. La cobaltite de lanthane substituée au strontium $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSC5) montre les conductivités ioniques et électroniques les plus élevées dans la plage de température d'opération des SOFC. Toutefois, à cause d'un important écart d'expansion thermique entre ce dernier et l'électrolyte, la manganite de lanthane $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LSM5) est préférée. Certaines propriétés de cette céramique sont présentées au chapitre I.

Dans les SOFC, la contribution de la cathode à la résistance totale d'une cellule peut être aussi élevée que 60% à haute température. Ainsi, une des motivations principales de ce projet de maîtrise est de produire le matériau de cathode, le LSM5, sous forme de couches minces. Tout en conservant les propriétés recherchées à la

cathode, une telle couche mince devrait pouvoir améliorer sensiblement les performances de la pile en abaissant sa résistance. La principale difficulté rencontrée lors de la fabrication de couches minces de LSM5 est liée à la stœchiométrie complexe de cette céramique. En effet, la majorité des techniques de dépôt de couches minces sont incapables d'effectuer un transfert de stœchiométrie adéquat de la cible vers la couche lorsque celle-ci est aussi complexe que celle du LSM5. Au chapitre I, la technique de dépôt par ablation laser (DAL), utilisée pour produire les couches minces de LSM5, est discutée.

Les applications envisagées pour les couches minces de LSM5 sont principalement basées sur le fait que ce matériau est un bon conducteur mixte. En plus d'être utilisé dans les piles à combustible, le LSM5 peut servir dans les pompes à oxygène, les membranes séparatrices d'oxygène et les capteurs d'oxygène. Pour ces applications, il est souhaité que sa conductivité (ionique et électronique) soit la plus élevée possible. Par exemple, ceci permet d'améliorer les performances des piles à combustible et d'augmenter le taux de transfert ionique des membranes à oxygène. Évidemment, ceci correspond aussi à une diminution importante des coûts liés à l'utilisation de tels dispositifs. Puisque la conductivité ionique du LSM5 est importante seulement à haute température et que les températures d'opération des divers dispositifs couvrent une large plage, il est donc essentiel de bien connaître le comportement de ses propriétés électriques en fonction de la température. Malgré l'intérêt technologique important à l'égard du LSM5, peu de travaux ont été rapportés sur ses propriétés électriques, que ce soit en volume ou en couches minces. Pour cette raison, l'étude de la conductivité électrique de couches minces de LSM5 produite par DAL est au cœur de ce travail.

Comme mentionné plus tôt, ce matériau est un conducteur mixte; ainsi, une caractérisation électrique complète demanderait d'étudier séparément les contributions ionique et électronique. Une telle étude dépasserait de loin l'envergure généralement

accordée à un projet de maîtrise. Comme sa conductivité électronique est environ dix mille fois plus élevée que sa conductivité ionique, cette dernière peut être négligée lors de l'étude de la conductivité électronique (la conductivité totale est supposée être purement électronique). Toutefois, l'élimination des effets électroniques lors d'une mesure de la conductivité ionique est beaucoup plus complexe. À cause de l'absence de matériau présentant une conductivité ionique pure très élevée, l'utilisation d'électrodes bloquantes d'électrons est pratiquement impossible (la résistance des électrodes ne pourrait alors être négligée). De plus, une telle étude demanderait d'abord une bonne connaissance du comportement thermique de la conductivité électronique. Pour cette raison ce travail sera uniquement consacré à l'étude de la conductivité électronique.

Avant d'entreprendre la caractérisation électrique, il est essentiel de s'assurer que les couches produites présentent bien les caractéristiques recherchées. Idéalement, celles-ci devraient montrer la stœchiométrie nominale du LSM5 et, ce, de façon homogène partout dans le volume. Aussi, il serait souhaitable qu'elles soient bien cristallisées. Puisque les mesures de conductivité sont fortement dépendantes des dimensions de la couche sous étude, son intégrité physique doit aussi être préservée. La présence de défauts, tels que des contraintes mécaniques internes, des « pin-holes », des délaminations, des soulèvements ou des inhomogénéités d'épaisseur doit donc être minimisée. Au chapitre II, la caractérisation des couches minces de LSM5 est réalisée à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation physique et chimique.

Puisque les couches minces sont amorphes après le dépôt, il convient de les recuire de façon à les rendre cristallines. L'influence des paramètres de recuit sur les propriétés électriques des couches minces est discutée au chapitre III. De plus, ces paramètres seront optimisés afin d'obtenir des échantillons présentant une conductivité élevée tout en possédant les propriétés structurales désirées. Comme le LSM5 amorphe est isolant, alors qu'il est bon conducteur électrique lorsqu'il est cristallin, une étude de la cristallisation des couches est réalisée par des mesures de conductivité in-situ durant

le recuit de films amorphes. Une telle étude est difficilement réalisable sur le matériau en volume, mais puisque l'état d'équilibre électronique est rapidement atteint en couche mince, elle devient possible. Entre autres, elle permettra de mettre en évidence la température de transition de la structure amorphe vers la structure pérovskite qui se situe vers 550°C.

Au chapitre V, les mesures de conductivité en fonction de la température, décrites au chapitre III, sont étudiées afin de déterminer le mécanisme de transport électronique prédominant dans le LSM5. Tout semble indiquer que c'est le modèle polaronique, discuté en détails au chapitre IV, qui décrit le mieux les observations expérimentales. Plus exactement, on montre que le transport électronique se fait par un mécanisme de petits polarons se déplaçant adiabatiquement. Le comportement de la conductivité en fonction de la température en couches minces ne semble pas correspondre à celui observé en volume. Toutefois, lorsque les données sont exprimées dans le modèle polaronique, il est possible d'observer certaines similitudes entre ces deux comportements. Entre autres, on déduit que les densités de polarons sont très près de la densité nominale du LSM5 dans les deux cas. De plus, la différence d'énergie d'activation observée est conséquente avec la taille des grains en couche mince. Finalement, l'approche utilisée par Austin et Mott pour décrire le transport dans le régime de basse température est étudiée. On montre que les paramètres physiques tirés de l'analyse des mesures de conductivité à basse température ($12 < T < 273\text{K}$) correspondent bien à ceux obtenus dans le régime de haute température.

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS DU $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ET PRÉPARATION EN COUCHES MINCES

1.1 Introduction

Actuellement, dans les SOFC, la contribution de la cathode à la résistance totale d'une cellule peut atteindre 60% à haute température.^[1.1] Ainsi, une des motivations principales de ce projet de maîtrise est de produire le matériau de cathode, le LSM5, sous forme de couches minces. Tout en conservant les propriétés recherchées à la cathode, une telle couche mince devrait améliorer sensiblement les performances de la pile en abaissant sa résistance. La principale difficulté rencontrée lors de la fabrication de couches minces de LSM5 est due à la stœchiométrie complexe de cette céramique. En effet, la majorité des techniques de dépôt de couches minces sont incapables d'effectuer un transfert de stœchiométrie adéquat de la cible vers la couche lorsque celle-ci est aussi complexe que celle du LSM5. Même si quelques techniques de dépôt peuvent reproduire ce type de composition (MOCVD^[1.2], pulvérisation par magnétron (DC ou RF)^[1.3-1.5], etc.), la technique la plus fréquemment mentionnée dans la littérature est le dépôt par ablation laser (DAL).^[1.6-1.16]

1.2 Propriétés particulières du $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Avant de discuter de la préparation en couches minces du LSM5, il est nécessaire de présenter quelques propriétés de ce matériau. Dans un premier temps, les propriétés structurales de cette céramique sont présentées. Par la suite, ses propriétés électriques et magnétiques sont discutées.

1.2.1 Propriétés structurales

Les manganites de lanthane substituées au strontium sont décrites par la formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM $_x$) où x varie de 0 à 1 et δ est une petite variation à la stœchiométrie nominale. Ces céramiques cristallisent dans la structure pérovskite montrée à la figure 1.1. La formule générale caractérisant les oxydes de structure pérovskite est donnée par ABO_3 , où les sites A et B peuvent être occupés par différents cations ($\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ et $\text{B} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$).

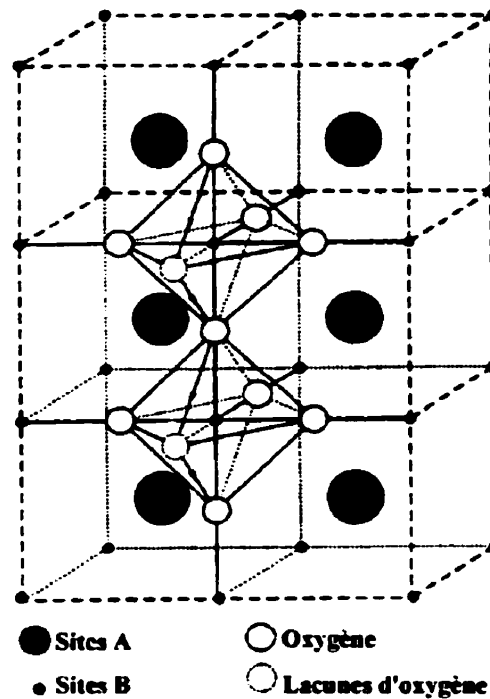


Figure 1.1 - Quelques mailles élémentaire de la structure pérovskite.

Il existe plusieurs distorsions possibles de la structure cubique idéale en fonction de la température, du degré de substitution et de la taille relative des cations A et B. Un facteur de tolérance à la distorsion de la maille cubique est défini par $t = R_{\text{A-O}}/\sqrt{2}R_{\text{B-O}}$, où $R_{\text{A-O}}$ et $R_{\text{B-O}}$ sont respectivement les distances moyenne entre l'ion A et l'oxygène et

l'ion B et l'oxygène.^[1.17] Le facteur de tolérance pouvant varier entre 0,8 et 1,05 montre les limites de stabilité de la structure perovskite (dans la structure cubique idéale $t = 1$). À l'aide des rayons ioniques des différents ions ($R_{La^{+3}} = 0,122$ nm, $R_{Sr^{+2}} = 0,127$ nm, $R_{Mn^{+3}} = 0,07$ nm, $R_{Mn^{+4}} = 0,052$ nm et $R_{O^{2-}} = 0,132$ nm)^[1.18], il est possible de calculer que $t = 0,94$ pour le LSM5, ce qui se trouve dans la plage de stabilité de la structure pérovskite. La figure 1.2 montre l'évolution de la structure avec le degré de substitution en strontium et la température. La structure attendue pour le LSM5 à température de la pièce est une pérovskite légèrement déformée avec la symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R3c$). Il y a une transition de phase vers la structure cubique à environ 200°C et aucune autre transition n'est observée au-dessus de cette température. Dans la structure cubique, le paramètre de maille^[1.19] du LSM5 est près de 0,39 nm, son coefficient d'expansion thermique est d'environ $13,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ entre 25 et 1000°C et sa densité^[1.20] à la température de la pièce est de $6,15 \text{ g/cm}^3$.

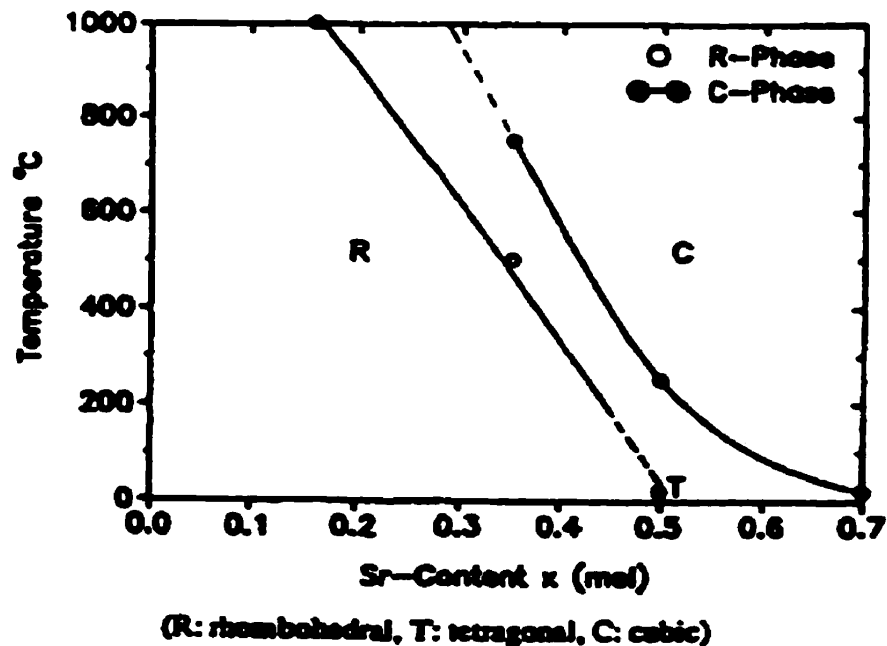


Figure 1.2 - Diagramme de phase du LSMx en fonction du degré de substitution en strontium ($0 \leq x \leq 0,7$) et de la température.^[1.21]

1.2.2 Propriétés électroniques et magnétiques

Les propriétés électriques et magnétiques de la série $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (avec $\text{A} = \text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}$ et Ba^{+2}) ont été étudiées pour la première fois en 1950^[1,22]. Mais depuis quelques années, l'intérêt porté à ce matériau n'a cessé de grandir et ce principalement à cause de son utilisation potentielle dans les piles à combustible et dans des dispositifs impliquant la magnétorésistance colossale (senseurs magnétiques, têtes de lecture magnétorésistives, microphone, MRAM (magnetoresistive random access memory), etc.).

Le manganèse trivalent est un ion présentant un effet Jahn-Teller fort lorsqu'il se trouve en coordination octaédrique. C'est pour cette raison que les manganites cristallisent dans plusieurs variantes très distordues de la structure pérovskite. Le quatrième électron de l'orbitale d du manganèse, l'électron $e_g \uparrow$, devient délocalisé avec l'augmentation du degré de substitution, x , sautant à travers les ions Mn^{+4} . La figure 1.3 présente la structure électronique de l'ion Mn^{+3} dans un site octaédrique avant et après la distorsion Jahn-Teller, l'ion Mn^{+4} dans un site octaédrique et le niveau d'occupation des bandes pour une manganite ferromagnétique avec $x = 0,3$. La largeur de la bande $e_g(\sigma^*)$ est environ de 1 eV et la séparation $t_{2g} - e_g$ est environ de 1,5 eV. Le niveau de Fermi est environ 3,0 eV au-dessus de la bande $2p(\text{O})$.^[1,19] La figure 1.4 montre la densité d'état en fonction de l'énergie pour la structure de bande de LSM_x . La figure 1.5 présente la conductivité volumique du LSM_x en fonction du degré de substitution en strontium.

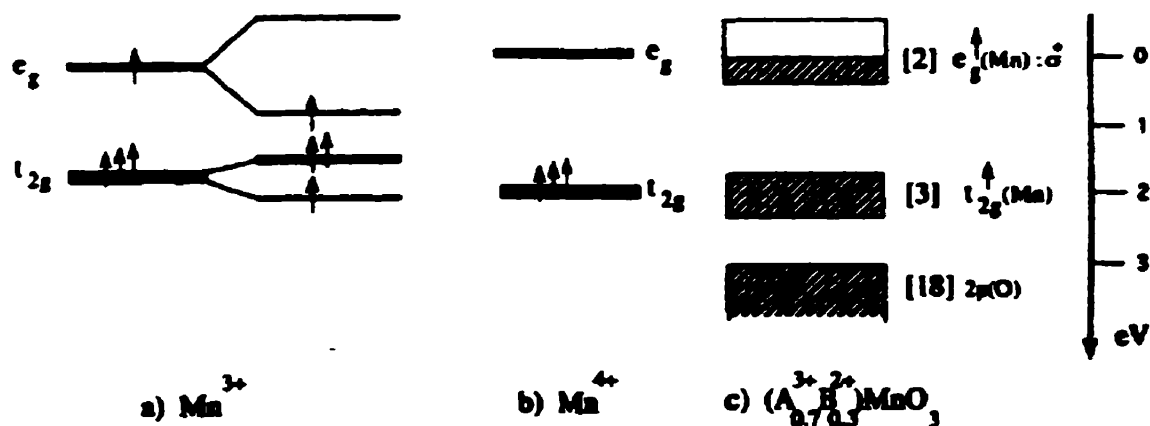


Figure 1.3 - Structure électronique de a) Mn^{3+} dans un site octaédrique avant et après la distorsion Jahn-Teller, b) Mn^{4+} dans un site octaédrique, c) manganite ferromagnétique avec $x = 0,3$.^[1.19]

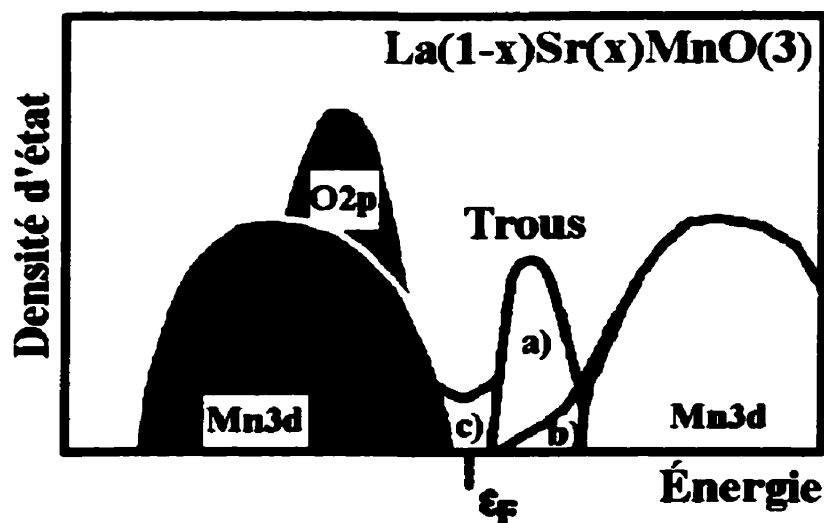


Figure 1.4 - Densité d'état en fonction de l'énergie pour la structure de bande de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Le gap initial d'environ 1,3 eV est réduit par les états de trous : a) causés par la substitution en strontium, b) causés par l'oxygène excédentaire et c) probablement causés par un élargissement de la bande dans la région ferromagnétique lorsque $x > 0,15$.^[1.23]

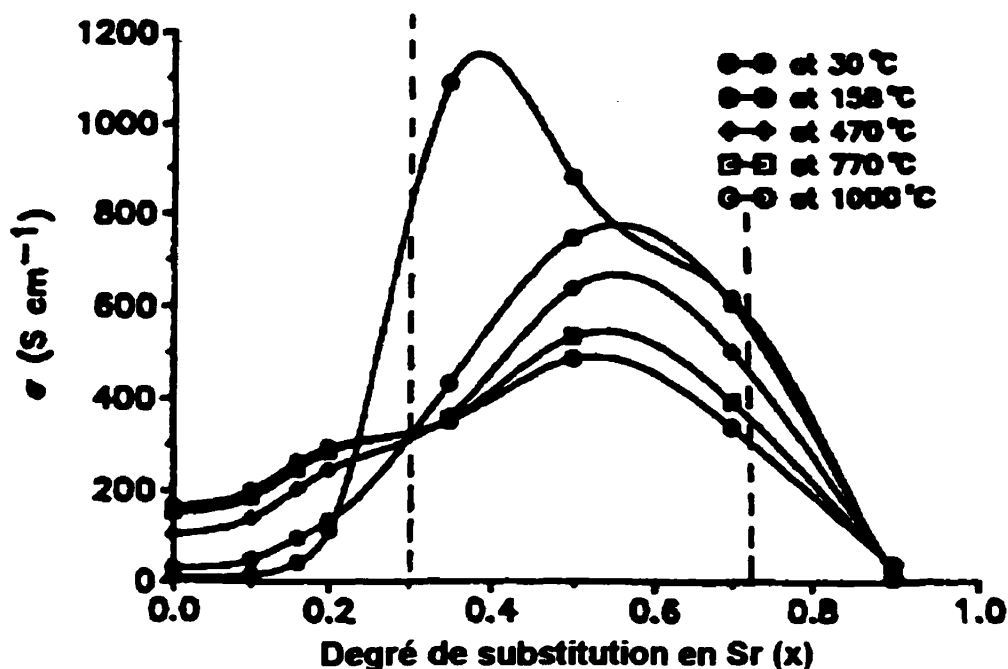


Figure 1.5 - Conductivité volumique du LSMx en fonction du degré de substitution en strontium.^[1.21]

À basse température, le ferromagnétisme est observé dans la plage de composition $0,1 < x < 0,5$, où il est associé à la présence simultanée d'ions Mn^{+3} et Mn^{+4} . Les compositions aux extrémités ($x=0$ et $x=1$) sont des isolants antiferromagnétiques, mais les compositions intermédiaires peuvent montrer une conductivité importante et une magnétisation approchant la valeur maximale attendue pour un mélange ferromagnétique de $\text{Mn}^{+3}(3d^4)$ et $\text{Mn}^{+4}(3d^3)$. Zener a été le premier à développer le mécanisme de double échange pour comprendre la coexistence du ferromagnétisme avec une conductivité métallique, lorsqu'une portion du La^{+3} est substituée par un métal divalent.^[1.24] Dans ce cas, un nombre équivalent de Mn^{+3} doit devenir Mn^{+4} , le déplacement de ces trous augmente la conductivité du matériau et en même temps procure un mécanisme pour l'interaction ferromagnétique. Lorsque des ions Mn^{+3} et Mn^{+4} se trouvent sur des sites Mn voisins, la conduction par saut électronique de l'ion Mn^{+3} vers l'ion Mn^{+4} par l'intermédiaire d'un anion d'oxygène devient possible. Pour que le processus de double échange impliquant deux sauts électroniques simultanés (de

Mn^{3+} vers O^{2-} et de O^{2-} vers Mn^{4+} , i.e. en échangeant Mn^{4+} et Mn^{3+}) soit possible, les spins électroniques doivent être polarisés. L'électron sautant de l'ion Mn^{3+} se souvient de l'état de spin qu'il avait sur cet ion (tel que déterminé par la loi de Hund) et doit le conserver lorsqu'il arrive sur l'ion Mn^{4+} . Ceci est possible uniquement (sans violer la loi de Hund sur l'ion Mn^{4+}) si les spins ioniques nets des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} sont dans la même direction.

La résistance est donc fortement dépendante de l'ordre magnétique intrinsèque du matériau.^[1.25] Pour cette raison, les manganites de lanthane sont particulièrement intéressants au niveau de leurs propriétés magnétorésistives. Le terme magnétorésistance colossale est utilisé lorsque le rapport $(R_H - R_0)/R_0$ excède 1000%. R_H et R_0 sont respectivement les résistances observées lorsque le champ magnétique est présent ou absent. Dans des couches minces de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ par exemple, on rapporte l'observation d'une magnétorésistance de 127000% à 77K et 400% à 280K pour un champ magnétique de 6T.^[1.18] Ceci surpasse de loin les résultats obtenus avec les supraconducteurs. Lorsque les manganites de lanthane sont substituées par du strontium, l'effet magnétorésistif est moins important, mais toujours présent (environ 70% à 230 K). La figure 1.6 présente la magnétorésistance négative observée dans des couches minces de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ à diverses températures.^[1.26]

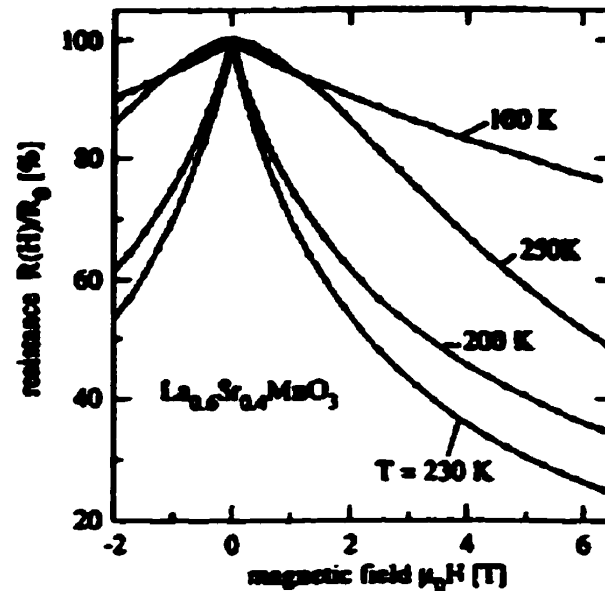


Figure 1.6 - Magnétorésistance négative observée dans des couches minces de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ à diverses températures.^[1.26]

1.3 Dépôt par ablation laser

Dès que les premiers lasers haute puissance au rubis sont apparus sur le marché au début des années 60, une foule d'études théoriques et expérimentales ont été entreprises sur l'interaction de faisceaux laser intenses avec des surfaces solides et des gaz.^[1.27] La facilité avec laquelle ces derniers vaporisaient les matériaux, a rapidement suggéré que le laser puisse être utilisé dans la fabrication de couches minces. Ceci a d'ailleurs été démontré par Smith et Turner dès 1965.^[1.28] Durant les années qui suivirent, moins d'une centaine de publications ont été faites sur ce sujet, ce qui est très peu en comparaison de celle faites sur les techniques de dépôt concurrentes. Au milieu des années soixante-dix, l'apparition des « Q-switch » électroniques a donné un regain de vie à ce champ de recherche en permettant d'obtenir des impulsions de courtes durées avec de très hautes puissances crêtes. Mais ce qui a vraiment porté le DAL au rang de technique de dépôt confirmée, c'est la réussite du dépôt de couches minces de supraconducteurs haute température de type YBaCuO.^[1.29]

Tant au niveau expérimental que conceptuel, le DAL est extrêmement simple, probablement la plus simple de toutes les techniques de dépôt de couches minces. Sa souplesse d'utilisation permet de travailler avec plusieurs matériaux sous différentes conditions et dans de nombreuses configurations. Toutefois, malgré cette simplicité apparente, l'interaction laser-cible, au cœur du procédé, est extrêmement complexe et difficile à contrôler. De plus, même si la technique de dépôt par laser pulsé semble donner de meilleurs résultats en ce qui concerne le transfert de stœchiométrie, il faut toutefois remarquer que celui-ci n'est pas toujours parfait et c'est d'ailleurs le cas pour les oxydes métalliques.

1.3.1 Principe

La figure 1.7 montre le schéma de principe du DAL. Un faisceau laser pulsé est dirigé à l'aide d'un chemin optique sur une lentille convergente, laquelle focalise le laser sur une petite portion d'une cible rotative. Lorsque les impulsions laser frappent cette dernière, la surface de la cible est instantanément portée à une température bien au-delà de sa température de fusion. Il faut remarquer que l'énergie et la courte durée des impulsions conduisent à des puissances instantanées de l'ordre de 10^7 W/cm². L'énergie électromagnétique du laser est alors convertie en excitations électroniques, de même qu'en énergie thermique, chimique et mécanique. Ceci résulte en une explosion évaporative de la surface du substrat et en la formation d'une « plume » directionnelle du matériau constituant la cible. Les espèces chimiques présentes dans la plume (atomes et molécules excités ou non, ions, agglomérats, gouttelettes, électrons, etc.) se dirigent alors vers le substrat pour y former une couche mince. Le tout est maintenu dans une chambre à ultravide pour augmenter le libre parcours moyen des espèces dans la plume et limiter la contamination par le gaz ambiant. Toutefois, dans certain cas, un gaz réactif peut être ajouté durant le dépôt dans le but de mieux contrôler la stœchiométrie ou pour favoriser les collisions entre les espèces chimiques.

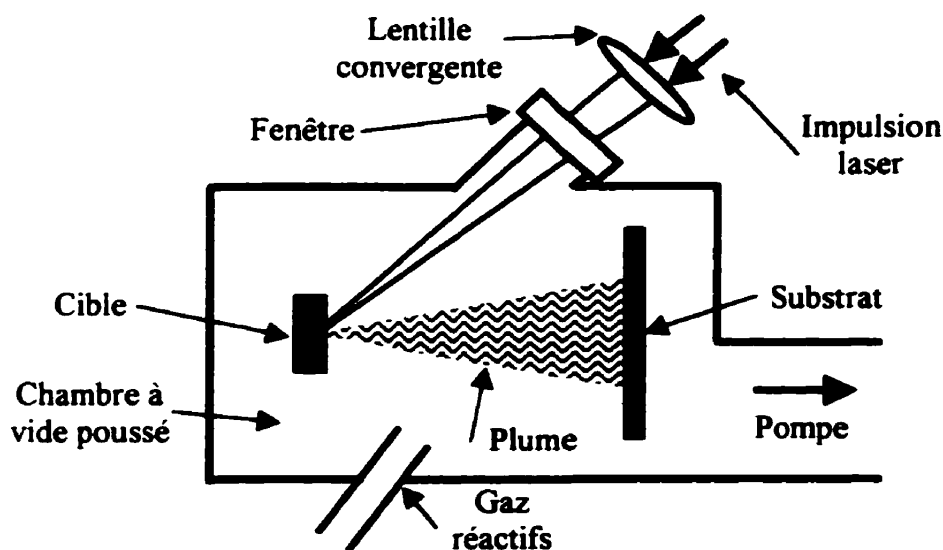


Figure 1.7 - Schéma de principe du DAL.^[1.27]

La grande directionnalité de la plume confère à la fois des avantages et des inconvénients au DAL. D'abord, ceci contribue à lui donner une grande flexibilité, une réponse rapide, des espèces éjectées très énergétiques (entre 2 et 400 eV) et une évaporation congruente. D'un autre côté, les désavantages sont principalement dus à la présence de petites particules ($< 1\mu\text{m}$) dans la plume, de même qu'à une distribution angulaire très étroite ce qui compromet l'uniformité de l'épaisseur de la couche et qui limite encore son application à des dépôts sur de petites surfaces.

1.3.2 Montage expérimental

Le montage utilisé pour réaliser les couches minces par ablation laser est illustré à la figure 1.8. Le laser est un excimère (AQX-150 de MPB). La longueur d'onde utilisée dans ce travail est celle résultant de la désexcitation rapide des molécules exciplex KrF formées avec le mélange gazeux krypton-fluor-hélium, c'est-à-dire 248 nm (dans l'ultraviolet). Chaque impulsion dure environ 30 nanosecondes. La forme et le taux de répétition des impulsions peuvent être ajustés soit directement par le contrôleur

du laser ou par un générateur d'impulsions externe. Pour contrôler la fluence (densité d'énergie) arrivant sur la cible, un atténuateur variable (AT 4030 d'Optec) et un joulemètre (ED200 de Gentec) sont utilisés. À l'aide d'une calibration adéquate du système optique et en connaissant la dimension de la tache focale du laser sur la cible, la fluence arrivant sur cette dernière à chaque impulsion est calculée en mesurant l'énergie moyenne des impulsions laser à l'aide du joulemètre.

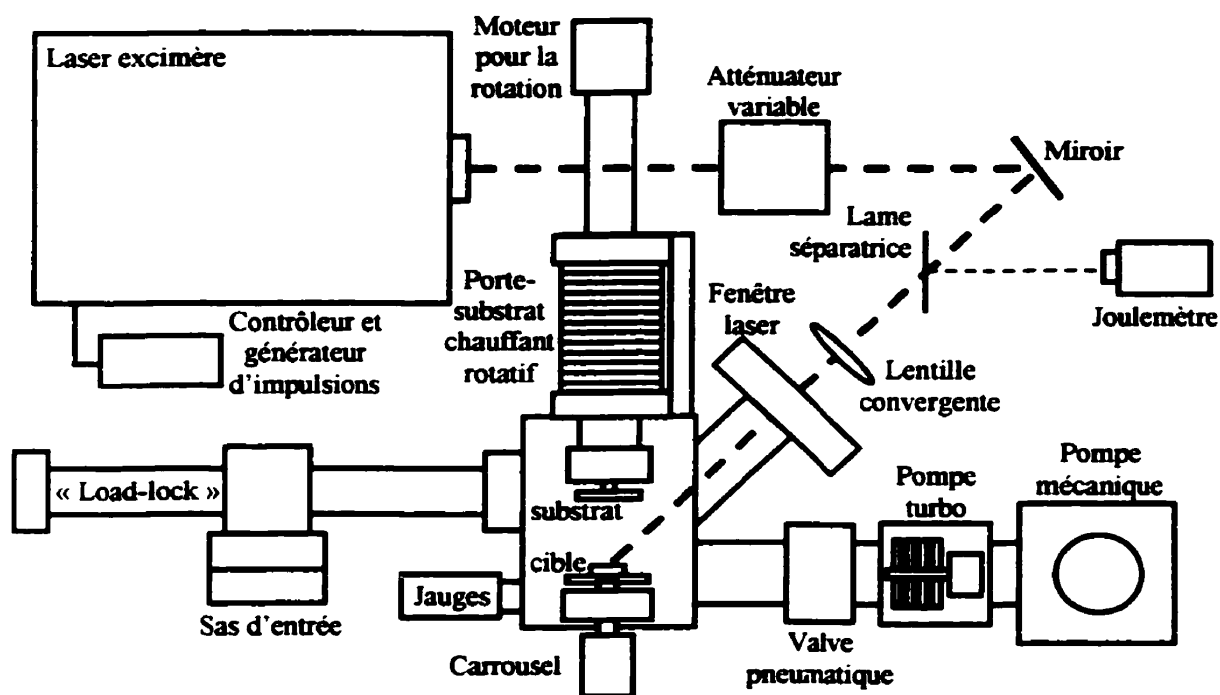


Figure 1.8 - Schéma du montage du DAL.

Le vide dans la chambre de dépôt est produit par une pompe mécanique qui crée un vide primaire et par une pompe turbomoléculaire TPU 062 de Pfeiffer-Balzars qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 1×10^{-8} torr. Une valve pneumatique (VAT adaptative pressure controller) permet aussi l'isolation de la pompe turbomoléculaire pour éviter de mettre cette dernière à la pression atmosphérique durant l'ouverture de la chambre ou en cas de panne de courant. La pression dans la chambre est mesurée à l'aide de deux jauges. La première, une jauge baratron 1000 torrs (MKS

Instruments #122AA-01000BB), sert à mesurer les pressions entre 10^{-1} torr et l'atmosphère. La seconde, une jauge à cathode froide (HPS #421), mesure la pression entre 10^{-9} et 10^{-2} torr.

Un système de transfert d'échantillon sous vide est annexé à la chambre à vide principale. À l'aide d'un système de fourchettes, les échantillons peuvent être transférés dans la chambre principale sans que celle-ci ne soit remise à l'air libre. Ceci diminue de beaucoup le temps de pompage pour atteindre le niveau de vide désiré. Dans le cas où la chambre principale devrait être mise à l'atmosphère, pour un changement de cible par exemple, une surpression d'azote y est maintenue dans le but de limiter la contamination par l'air et, surtout, par l'humidité du laboratoire.

Un problème propre au DAL est lié à la formation d'une couche mince sur la fenêtre d'entrée du laser dans la chambre à vide lors du dépôt. Parce que la fenêtre du laser est située du même côté de la cible que le substrat, une couche mince du matériau de cible se dépose sur celle-ci, ce qui a pour effet d'atténuer la puissance à la cible. Ceci est problématique parce que la fluence est mesurée à l'extérieur de la chambre. Durant un dépôt, il est donc difficile de connaître exactement et en temps réel, la fluence arrivant sur la cible. De plus, selon le type de matériau déposé, l'absorption des rayons UV sera plus ou moins grande. Dans la plupart des cas, la fenêtre peut être nettoyée périodiquement, mais lors du dépôt de certains matériaux très absorbants, la fenêtre surchauffe en surface et est endommagée irrémédiablement. Afin de minimiser ce problème, une fenêtre (Epion Intelligent Window) conçue spécialement pour le DAL est utilisée. Cette fenêtre possède un diaphragme permettant de laisser passer uniquement le faisceau laser, ce qui limite la portion de la fenêtre endommagée. De plus, celle-ci est circulaire et montée sur un axe de rotation, ce qui permet de présenter au laser une surface propre après une simple rotation de l'axe de quelques degrés. De cette façon, la fréquence de nettoyage de la fenêtre est grandement diminuée, ce qui évite la mise à l'atmosphère prolongée de la chambre.

Ce montage de DAL permet aussi de faire des dépôts sous une pression dynamique de quelques millitorrs d'un certain gaz (oxygène, hélium, etc.). En faisant pénétrer à faible débit un gaz dans l'enceinte à vide et en maintenant un pompage continu grâce à la pompe turbomoléculaire, il est possible de maintenir une pression constante de 10^{-5} à 1 torr à l'intérieur de la chambre tout en renouvelant constamment le gaz environnant. Ceci permet par exemple de corriger un écart dans le transfert de stœchiométrie de la cible vers le substrat ou de favoriser les collisions entre les espèces formant la plume.

Jusqu'à quatre cibles peuvent être montées sur un carrousel permettant la sélection d'une cible qui sera exposée au laser et assurant la rotation de celle-ci durant le dépôt. Sans cette rotation, la portion de la cible irradiée ne pourrait pas se refroidir suffisamment pour se solidifier et elle serait rapidement percée par le laser. De plus, après peu de temps, la plume ne serait plus perpendiculaire à la cible et pointerait plutôt vers la fenêtre d'entrée du laser. Ceci serait néfaste pour l'homogénéité de la couche mince, mais aussi pour la fenêtre. La vitesse de rotation idéale de la cible est telle que le laser irradie toujours une surface solide (soit environ 10 tours/min avec un taux de répétition de 30 Hz). Cette procédure a pour effet de laisser de légers cercles sur les cibles exposées, c'est pourquoi elles doivent être périodiquement surfacées.

Le porte-substrat utilisé dans ce montage est chauffant et rotatif (Johnsen Ultravac). Comme il a été mentionné plus tôt, la plume d'éjection est très directionnelle et conduit à des dépôts peu homogènes en épaisseur. La rotation du substrat durant le dépôt permet de déposer sur une plus grande surface tout en uniformisant l'épaisseur du film. Un système mécanique permet d'ajuster la distance cible-substrat de trois centimètres jusqu'à une quinzaine de centimètres. Le substrat peut aussi être chauffé à l'aide d'un élément de molybdène recouvert d'une couche mince de platine de deux microns d'épaisseur. Un thermocouple placé derrière le porte-substrat mesure la température. Puisque celle-ci est légèrement différente de la température réelle du

substrat, une calibration est nécessaire. Un contrôleur de température PID (Eurotherm 2216) permet de régler la température du substrat durant le dépôt. L'élément chauffant peut porter la température de l'échantillon à environ 900°C. Enfin, un cache est placé temporairement devant le substrat afin de permettre une préablation de la cible.

1.4 DAL du $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Dans cette section, les conditions de dépôt des couches minces de LSM5 de même que les méthodes expérimentales utilisées sont discutées. D'abord les méthodes de fabrication des cibles et des substrats sont présentées. Ensuite, les caractéristiques du DAL de LSM5 ainsi que les paramètres utilisés dans ce travail sont discutés.

1.4.1 Cibles

Les cibles utilisées pour le DAL sont préparées à l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ). La poudre de LSM5 provient de Praxair (lot #03-P2705DM) et est pressée d'abord à 5500 psi à l'aide d'une presse hydraulique, puis de nouveau à 40000 psi avec une presse isostatique à froid. Les pastilles obtenues sont ensuite frittées à 1450°C (rampe de 2°C/min) dans de l'oxygène pur pour quatre heures (essai IREQ LSM5-189). La même cible est utilisée pour tous les dépôts. Celle-ci se présente sous la forme d'un cylindre de 19,3 mm de diamètre et de 3,9 mm de hauteur. Ces dimensions et sa masse indiquent que sa densité est très élevée (>99%), la densité nominale du LSM5 est de 6,15 g/cm³.

La cible est montée sur un porte-cible en aluminium à l'aide d'une laque d'argent et placée sur le carrousel au centre de la chambre de dépôt. La cible est périodiquement surfacée à sec à l'aide de papiers sablés fins de façon à faire disparaître les cercles en surface (où l'ablation a eu lieu). De cette façon, la plume sera moins déviée par les irrégularités de surface et chaque dépôt débutera sur le même type de surface. À ce

sujet, il faut mentionner qu'avant chaque dépôt, la cible subit une préablation d'une trentaine de secondes avec un cache devant le substrat. Cette procédure assure que le même type de surface est présenté tout au long du dépôt et élimine la contamination de surface. La caractérisation chimique et structurale de la cible sera présentée en parallèle avec celle des couches minces au chapitre II.

1.4.2 Substrats

Un objectif important de ce travail est la mesure de la conductivité électrique totale des films de LSM5. Pour une telle caractérisation, certaines qualités sont recherchées pour le substrat. Premièrement, celui-ci doit être complètement isolant, rendant ainsi négligeable sa contribution à la conductivité mesurée. Deuxièmement, comme les mesures de conductivité doivent être effectuées sur une large plage de températures, il est fort souhaitable que son coefficient d'expansion thermique (CET) soit aussi près que possible de celui du LSM5. Troisièmement, afin de minimiser les effets d'interfaces, celui-ci doit être stable chimiquement par rapport au LSM5. Enfin, sa surface doit être la plus lisse possible afin de faciliter l'évaluation de la géométrie de la couche mince et pour éviter que la rugosité perturbe les mesures.

Le saphir monocristallin (Al_2O_3) possède effectivement les qualités mentionnées précédemment. Il montre une conductivité électrique d'environ 10^{-11} S/cm à 500°C .^[1.30] Son coefficient d'expansion thermique^[1.30] est de $7,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ entre 25 et 1000°C (celui du LSM5 est de $13,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Il est stable en présence de LSM5 dans la plage de température utilisée. De plus, le plan R ($1\bar{1}02$) sur lequel est fait le dépôt, est poli de façon à ce que la surface du substrat soit extrêmement lisse. Les paramètres de mailles de ce plan sont : $a = b = 0,4765 \text{ nm}$ et $c = 1,3001 \text{ nm}$.

Principalement à cause de ces propriétés isolantes, le saphir a été préféré à d'autres monocristaux présentant un meilleur accord de CET avec le LSM5 comme le

LaTiO_3 ou le YSZ. On montrera au chapitre III que ce choix pose certains problèmes lors de la mesure de conductivité à très haute température. Des monocristaux de LaAlO_3 seraient une alternative intéressante au saphir même si leur coût est plus élevé. Toutes les couches minces produites dans ce travail ont été déposées sur le saphir.

Trois configurations de substrat sont utilisées selon le type de caractérisation à faire sur la couche mince. La première (carrés de 1 cm^2 d'aire) s'applique à toutes les caractérisations décrites au chapitre II sauf pour la profilométrie de contact où la troisième configuration est utilisée. La deuxième (rectangles de 3 mm par 2 cm) est utilisée pour les mesures de type 4-pointes à haute température. Enfin, la troisième (figure 1.9) est utilisée pour les mesures de type 4-fils à haute et basse température.

Pour produire les configurations de substrat désirées, on découpe en lamelles des gaufres de saphir de $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 200 \mu\text{m}$ à l'aide d'une scie diamantée. Pour la troisième configuration, quatre trous de 2 mm de diamètre sont percés dans le substrat avec un forêt diamanté creux pour donner un bon support mécanique aux fils de platine qui serviront de contacts électriques. Les substrats sont ensuite nettoyés et dégraissés. La coupe laisse en surface de fines particules de saphir et des traces de la colle servant à maintenir les échantillons en place. Cette colle est dissoute dans l'acétone et un nettoyage grossier des substrats est fait à l'aide de propanol et de coton-tiges. Les échantillons sont ensuite passés au bain à ultrasons dans l'eau pour enlever le reste des particules collées en surface. Un dégraissage de type microélectronique à quatre bains est aussi réalisé. Les échantillons sont trempés 5 minutes dans l'opticlear chaud, 5 minutes dans l'acétone chaude, 5 minutes dans le propanol-2 chaud (tous à environ 40°C) et 5 minutes dans de l'eau déionisée à la température de la pièce. Afin de faire disparaître toute trace d'eau, ils sont ensuite mis au four à 120°C durant une trentaine de minutes.

Pour la troisième configuration, il faut en plus faire le dépôt d'électrodes de

platine d'environ 200 nm d'épaisseur (voir figure 1.9). Ici, un masque macroscopique maintient un écart de 1 cm entre celles-ci. Pour améliorer l'adhérence entre le saphir et le platine, une couche de titane de 20 nm est intercalée. Ces deux couches sont évaporées par faisceau d'électrons. La figure 1.9 montre aussi la couche mince de LSM5 déposée entre les électrodes à l'aide d'un masque macroscopique de cuivre (fenêtre de 3 mm x 14 mm) et les fils de platine utilisés pour les contacts électriques dans les mesures de conductivité.

Les substrats sont placés perpendiculairement à la plume d'éjection de la cible, retenus sur le porte-substrat à l'aide de papiers collants cuivrés. Tous les substrats sont entreposés dans un dessiccateur pour limiter les problèmes liés à l'humidité.

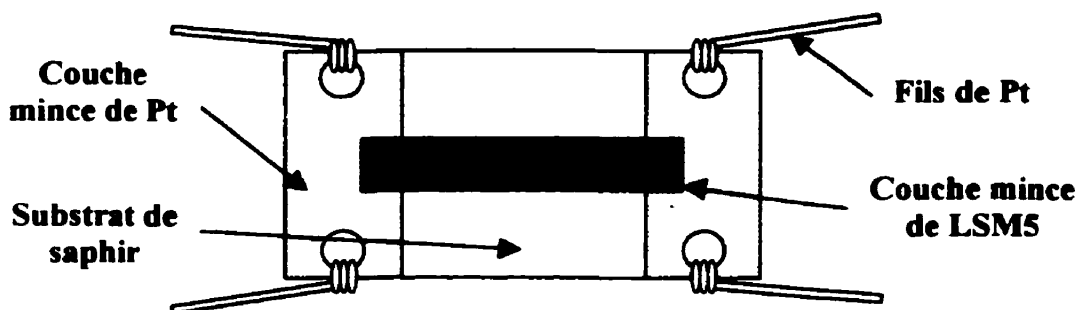


Figure 1.9 - Configuration utilisée pour les contacts dans le montage 4 fils.

1.4.3 Caractéristiques du dépôt et paramètres utilisés

Au début du travail, une optimisation des paramètres de dépôt a été entreprise dans le but de trouver les paramètres conduisant à une couche mince présentant la stœchiométrie nominale du LSM5, une bonne morphologie et, idéalement, la structure pérovskite. Cette optimisation était guidée par un processus itératif de variation des paramètres de dépôt et de caractérisation des couches minces obtenues. La densité d'énergie a été variée entre 0,25 et 1 J/cm², la distance cible/substrat entre 3 et 10 cm et la tache focale entre 1 et 3 mm². Après avoir optimisé ces paramètres de dépôt, ces derniers sont conservés pour tous les dépôts successifs, de telle sorte que tous les

échantillons dans ce travail sont réalisés dans les mêmes conditions. Le tableau 1.1 résume ces paramètres de dépôt.

Tableau 1.1 - Paramètres DAL utilisés pour toutes les couches minces étudiées électriquement.

Longueur d'onde	248 nm
Taux de répétition	30 Hz
Tache focale	2 mm ²
Fluence	0,75 J/cm ²
Distance cible-substrat	5,5 cm
Substrat	Saphir (plan-R)
Température du substrat	25°C
Taux de dépôt	≈ 10 nm/min*

• Valeur moyenne obtenue avec substrat en rotation

Il est intéressant de présenter certaines caractéristiques du DAL de LSM5. Lors du dépôt, la plume d'ablation est de couleur bleue. La densité d'énergie pour laquelle la plume commence à être visible, le seuil d'ablation, se trouve aux environs de 75 mJ/cm². La rotation du substrat et un positionnement adéquat de la tache focale sur la cible permettent d'augmenter considérablement l'uniformité de l'épaisseur des dépôts par rapport à un substrat fixe. Pour une distance cible/substrat de 10 cm, des dépôts d'épaisseur uniforme ($\pm 10\%$) sur une surface de 75 cm² peuvent être réalisés avec la rotation du substrat, ce qui est une nette amélioration par rapport au substrat fixe avec lequel l'uniformité était difficile à obtenir sur une aire plus grande qu'une dizaine de centimètres carrés. En fonction des caractérisations physico-chimiques (présentées au chapitre II) effectuées sur couches, il semble que le DAL soit une technique de dépôt bien indiquée pour le LSM5.

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE DES COUCHES MINCES DE $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

2.1 Introduction

Afin de correctement discuter des résultats de la caractérisation électrique des couches minces de LSM5, il est essentiel de bien connaître leurs compositions chimiques et leurs structures. Idéalement, les couches devraient conserver la stœchiométrie nominale du LSM5 et, ce, de façon homogène partout dans le volume. Il serait souhaitable qu'elles soient monocristallines, cristallisées dans la structure pérovskite et qu'elles ne présentent aucun défaut cristallin. De plus, aucun défaut physique tel que des contraintes mécaniques internes, des « trous d'épingle », des délaminations, des soulèvements ou des inhomogénéités d'épaisseur ne devraient pas être présents. Évidemment, il est pratiquement impossible de produire de telles couches minces, mais le but est certainement de s'en approcher le plus possible. Dans ce chapitre, la caractérisation des couches minces de LSM5 est réalisée à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation physique et chimique.

2.2 Caractérisation chimique

Les propriétés de transport électriques des manganites de lanthane sont fortement dépendantes du dopage en strontium (figure 1.5). Il est donc nécessaire de connaître avec la plus grande précision possible la composition des couches déposées. À cause de la faible quantité de matière en présence dans les couches minces, il faut alors faire appel à des techniques d'analyse sophistiquées et très sensibles.

2.2.1 Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X

La technique de spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS), aussi connue sous le nom de spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA), est basée sur l'analyse de l'énergie cinétique d'électrons (photoélectrons) émis par la surface d'un matériau lorsque ce dernier est irradié par un rayonnement X monoénergétique. Ces photons présentent un pouvoir de pénétration limité dans les solides, généralement de l'ordre de 1 à 10 μm . Ils interagissent alors avec la surface du matériau par effet photoélectrique provoquant ainsi l'émission d'électrons. À cause des collisions subies par les électrons avant leur sortie du matériau, la majorité des électrons étudiés proviennent uniquement des premières couches atomiques ($< 5 \text{ nm}$). Ceux-ci possèdent une énergie cinétique donnée par :

$$E_c = h\nu - E_L - \phi_s \quad [2.1]$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon incident, E_L est l'énergie de liaison de l'orbitale atomique de laquelle provient l'électron et ϕ_s est la fonction de travail du spectromètre. L'énergie du photon incident et la fonction de travail du spectromètre étant connues, une mesure de l'énergie cinétique des électrons permet de déduire leur énergie de liaison. Cette dernière peut être interprétée comme étant l'énergie d'ionisation d'un atome pour la couche électronique concernée. Puisque celle-ci varie fortement d'un atome à l'autre, elle permet d'étudier la composition du matériau. De plus, comme elle est fonction de l'état d'oxydation des atomes, elle permet aussi d'en étudier l'environnement chimique.^[2.1]

Les mesures XPS sont réalisées à l'aide d'un système Vacuum Generator ESCALAB MK II en utilisant soit la radiation Al K_α (1486,6 eV) ou la radiation Mg K_α (1253,6 eV). Toutes les énergies de liaison sont corrigées par rapport au niveau C1s (fixé à 285 eV) résultant de la contamination de surface par des hydrocarbures. L'erreur expérimentale sur la position des pics est d'environ $\pm 0,1 \text{ eV}$. La pression de base dans la chambre d'analyse est toujours inférieure à $2 \times 10^{-9} \text{ torr}$. Toutes les acquisitions sont

réalisées à température ambiante et la surface des échantillons n'est pas traitée par plasma d'argon car cela risquerait de modifier la stœchiométrie de surface. En général, on procède à un survol de toutes les énergies de liaison avec des fenêtres à plus haute résolution pour les pics C1s, La3d, Sr3d, Mn2p et O1s.

Facteurs de sensibilité

Puisque certains éléments constituant le LSM5 n'ont que très peu été étudiés par XPS (en particulier le La et le Sr), il est donc nécessaire de vérifier les facteurs de sensibilité correspondants en parallèle avec ceux de la littérature. Cette vérification est réalisée à l'aide des échantillons étalons présentés au tableau 2.1.

Tableau 2.1 - Composés étalons utilisés pour la détermination des facteurs de sensibilité.

Composés	Fournisseur	Pureté	Facteurs de sensibilité		
			Pic	Calculé	Litté.
La ₂ O ₃	Reacton	99,9%	La3d	8,9	10
MnO ₂	Johnson Mathey Standard	99%+	Mn2p	2,5	2,6
			Mn2p3/2	1,52	1,7
MnO	Johnson Mathey Standard	99,5%	Mn2p	1,72	2,6
			Mn2p3/2	1,07	1,7
SrO	Johnson Mathey Standard	technical grade	Sr3d	0,76	1,48

En comparant les résultats obtenus à partir des étalons avec ceux provenant de la littérature, on constate un écart important sauf pour les étalons de La₂O₃ et de MnO₂. Pour ces derniers, la présence en surface d'une forte contamination (de 20 à 30%) d'oxydes carboniques (CO, CO₂), provoque la surestimation de la quantité d'oxygène réellement présente dans le composé. Pour cette raison, les facteurs trouvés sont inférieurs à ceux donnés dans la littérature.

Dans le cas du SrO, un second pic de carbone, correspondant à la présence de carbonate (probablement SrCO_3), est observé. Ceci est confirmé par l'énergie de liaison du niveau $\text{Sr}3d_{5/2}$ qui est plus faible que celle attendue pour le SrO (135-135,5 eV). La présence de ce carbonate explique la valeur du facteur de sensibilité trouvée pour le strontium dans SrO.

Pour l'étalon de MnO, l'énergie de liaison du niveau $\text{Mn}2p_{3/2}$ est plus grande que celle attendue (641,9 au lieu de 641,1 eV), ce qui indique que le manganèse se trouve en grande partie dans un état d'oxydation supérieur à +2 (son état normal dans le MnO). Probablement que l'étalon possède en surface une bonne proportion de phases telles que Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 . Ces oxydes, de même qu'une contamination de surface importante, pourraient expliquer les faibles facteurs de sensibilité calculés pour le composé MnO.

À cause des problèmes rencontrés lors de la caractérisation des étalons, les facteurs de sensibilité utilisés dans l'analyse des spectres sont ceux provenant de la littérature (tableau 2.1).

Cible de LSM5

Avant d'être utilisée pour la préparation des couches minces, la cible de LSM5 est d'abord caractérisée chimiquement pour s'assurer qu'elle présente effectivement la stœchiométrie nominale. Les résultats de cette caractérisation servent ensuite de référence pour l'analyse des couches minces. Le spectre XPS de la cible est présenté à la figure 2.1 et les résultats de son analyse sont présentés au tableau 2.2. Ceux-ci montrent que la cible présente un excès de strontium en surface par rapport à la composition nominale. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été rapporté dans la littérature sur les frittés de LSM5.^[2.2-2.4] Bien qu'elle présente un peu plus de manganèse, la composition de surface mesurée ici est semblable à celle trouvée dans la littérature pour des frittés de même composition. Il est donc possible que la composition en volume soit

légèrement différente de celle mesurée en surface et probablement plus près de la composition nominale. Toutefois, une caractérisation chimique du volume de la cible doit être réalisée à l'aide d'une autre technique afin de confirmer que la cible présente la composition nominale du LSM5.

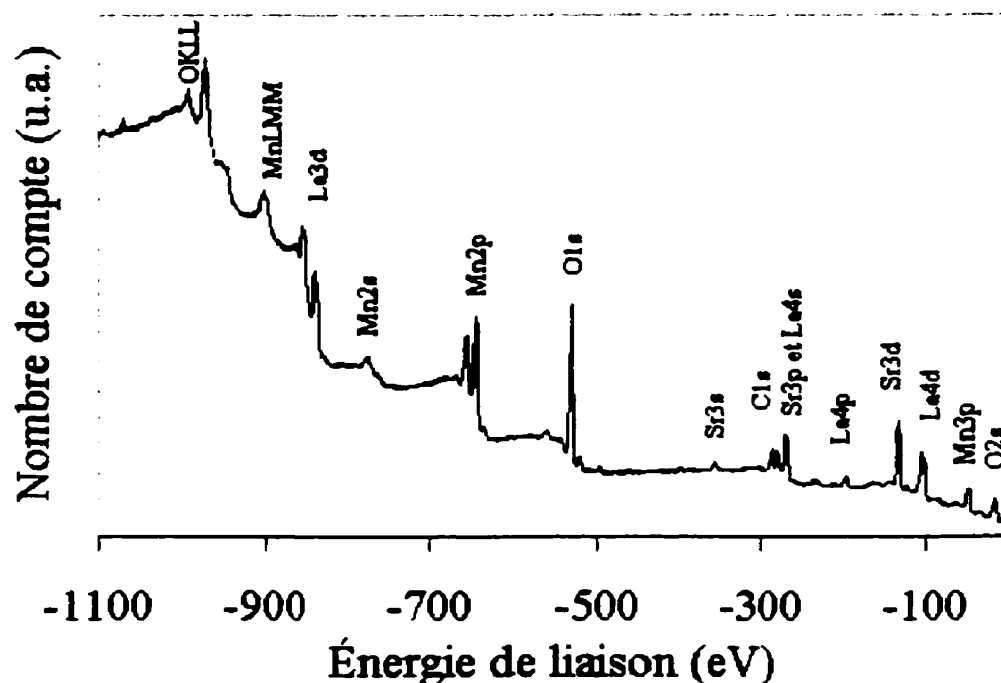


Figure 2.1 - Spectre XPS de la cible de LSM5.

Tableau 2.2 - Composition élémentaire de la surface de la cible de LSM5 mesurée par XPS.

Éléments	% at. Total		% at. Cationique	
	Mesuré	Nominal	Mesuré	Nominal
La	6,1	10	14,5	25
Sr	13,7	10	32,4	25
Mn	22,4	20	53,1	50
O	57,8	60	*	*

Couche mince de LSM5

Dans les lignes qui suivent, la composition des couches minces de LSM5 déposées par DAL est discutée. Dans la section sur la caractérisation structurale (§2.3), on montre que les couches sont amorphes après dépôt et que pour les rendre cristalline un recuit est nécessaire. Pour cette raison, le tableau 2.3 présente la stœchiométrie de surface d'une couche de LSM5 amorphe et recuite à différentes températures.

Tableau 2.3 - Composition élémentaire de la surface de couches minces de LSM5 mesurée par XPS.

Élément	La (%at.)	Sr (%at.)	Mn (%at.)	O (%at.)
Nominal	10	10	20	60
Dépôt 25°C	11,8	15,5	15,4	57,3
Recuit 600°C	11,8	14,8	16,6	56,8
Recuit 800°C	10,4	14,3	14,8	60,5
Recuit 940°C	8,5	14,5	12,5	64,5

Une faible teneur en carbone d'environ 10% due à la contamination de surface est aussi observée. Les compositions de surface mesurées avec les facteurs de sensibilité de la littérature sont légèrement différentes de la composition de la cible (tableau 2.2). Le tableau 2.3 met en évidence un excès de strontium et un déficit en manganèse dans tous les cas. L'enrichissement en strontium en surface observé dans les frittés semble donc être étendu au cas des couches minces. Ces excès et déficits vont dans le même sens que ceux rencontrés dans la littérature pour des frittés de LSMx (figure 2.2).^[2,4] Après le dépôt, les couches minces sont déficitaires en oxygène. Toutefois, on constate que le recuit favorise l'incorporation d'oxygène dans le composé. Celui-ci contribue aussi à la ségrégation du strontium en surface. La composition des couches minces recuites telle que déterminée par XPS est donc sensiblement différente

de la composition nominale du LSM5. Toutefois, il est fort probable que la composition de surface ne soit pas représentative de la composition volumique.

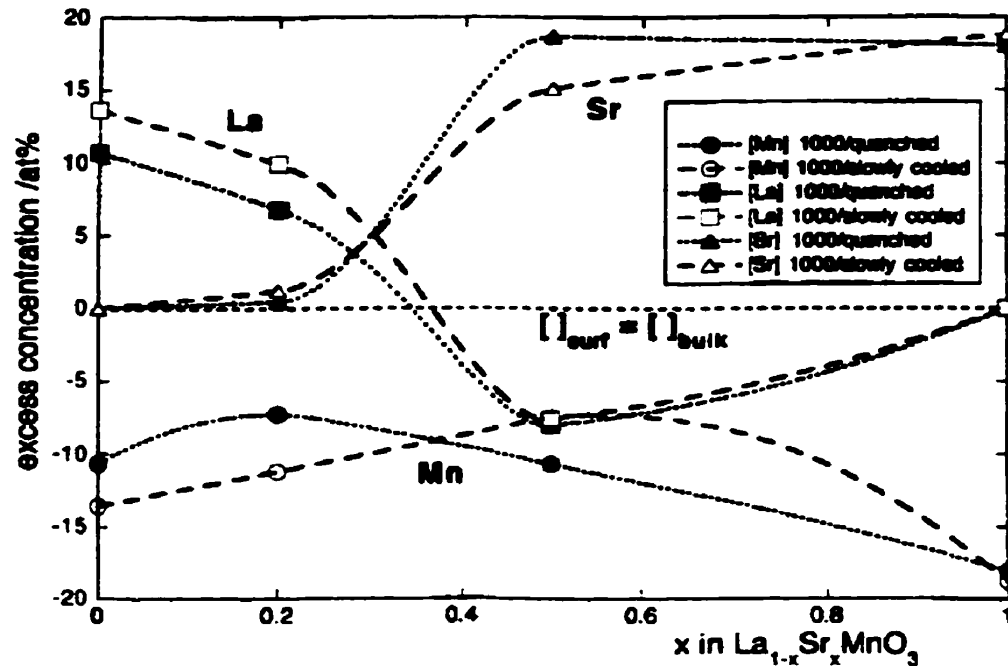


Figure 2.2 - Concentration en excès pour le lanthane, le strontium et le manganèse à la surface de frittés de LSM_x après un recuit à 1000°C dans l'air.^[2,4]

On verra plus loin que des études par MEB et par AFM ont montré la présence de petites cristallites à la surface de la couche mince (figures 2.16 et 2.18). Une cartographie RX (EDS) d'une zone contenant ces cristallites ne montre pas de différence de composition nette entre la couche mince et les cristallites pour un échantillon recuit à 800°C . Cependant la même étude, effectuée sur la couche recuite à 940°C présentant des cristallites du même type mais beaucoup plus grosses, montre qu'elles sont plus riches en strontium que le reste de la couche. Ces deux observations ne sont pas contradictoires, cela veut tout simplement dire qu'à 800°C la taille des cristallites n'est pas suffisante pour qu'elles soient distinguées du reste de la couche par cartographie RX. Il est également possible que l'excès de strontium observé par XPS

ne provienne pas uniquement de ces cristallites, mais également de la surface de la couche mince elle-même qui serait le siège d'une ségrégation du strontium. Ce phénomène a déjà été constaté dans différents travaux sur les composés LSMx.^[2,4] La composition exacte, la structure et l'origine de ces cristallites sont encore inconnues, mais une étude plus approfondie sur ce sujet est certainement nécessaire vu les applications envisagées pour ce matériau.

2.2.2 Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) permet d'obtenir de l'information sur la surface d'un échantillon jusqu'à une profondeur d'environ deux microns. Elle est donc très bien adaptée à la caractérisation de la couche mince dans tout son volume. Premièrement, elle permet de déterminer la masse et la concentration des éléments contenus dans la couche ou le substrat. Deuxièmement, cette technique décrit le profil de concentration en fonction de la profondeur. Troisièmement, l'épaisseur, la densité et la porosité peuvent être déduites à partir de l'analyse des spectres. Enfin, à cause d'un phénomène de canalisation, elle donne certains renseignements sur l'état de cristallisation de la cible.

Le principe du RBS est relativement simple : il consiste en la collision élastique entre un faisceau de particules alpha et les atomes d'une cible. Un détecteur permet de mesurer l'énergie cinétique des particules alpha rétrodiffusées et l'étude du spectre énergétique enregistré fournit de l'information sur la cible. Afin de permettre une meilleure compréhension des spectres RBS, il est important d'introduire deux concepts importants : le facteur cinématique, qui est le rapport de l'énergie d'une particule alpha après la collision sur son énergie initiale et la section efficace de rétrodiffusion, qui indique la facilité avec laquelle un élément peut rétrodiffuser une particule. Ces concepts permettent de comprendre pourquoi le RBS détecte plus facilement les

éléments lourds et définit mieux les pics des éléments plus légers. La figure 2.3 montre la section efficace relative et le facteur cinématique pour différents éléments chimiques.

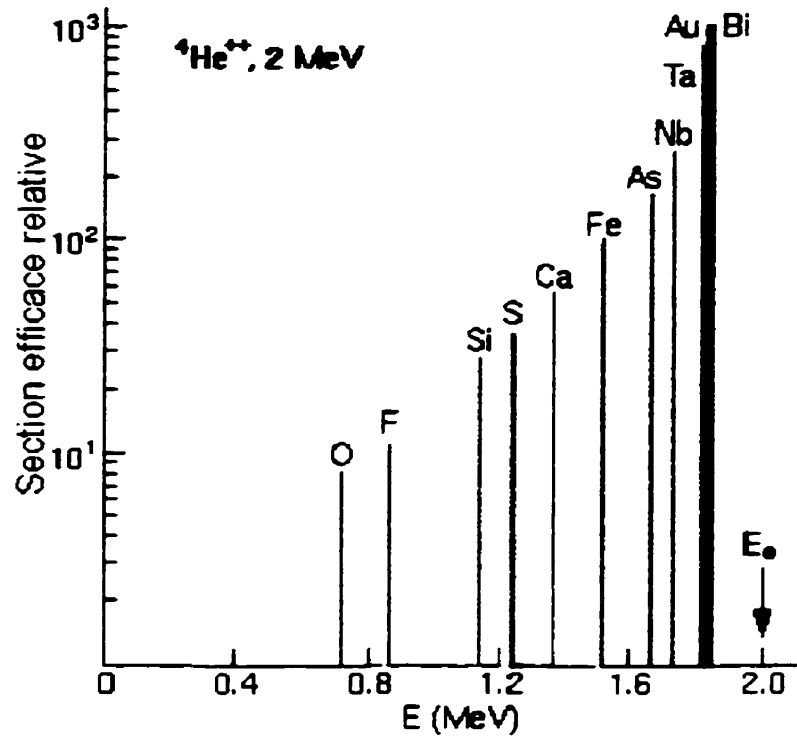


Figure 2.3 - Section efficace relative et facteur cinématique pour différents éléments chimiques lors d'une caractérisation RBS.

Les types de matériaux particulièrement compatibles avec une étude RBS sont donc les couches minces constituées d'éléments lourds sur des substrats d'éléments plus légers (c'est le cas des couches de LSM5 sur saphir) et les substrats légers comportant des contaminants lourds. Parmi les facteurs influençant la forme des pics, il y a les variations dans l'épaisseur de la couche, les fissures, les « trous d'épingle », la canalisation et le phénomène de « straggling ». Ce dernier est dû aux fluctuations statistiques dans les processus de pertes énergétiques qui font varier l'énergie des particules alpha avant la collision.

Pour ces mesures, l'accélérateur Tandem du département de physique de l'Université de Montréal est utilisé. Les particules alpha, $^4\text{He}^{++}$, ont une énergie cinétique de 2,97 MeV et frappent l'échantillon à un angle de 25° . Le logiciel RUMP permet de simuler le spectre RBS d'une couche mince le LSM5 sur un substrat de saphir. Les informations recherchées sur la couche mince sont déterminées en ajustant la composition et l'épaisseur de la couche de façon à ce que le spectre simulé corresponde au spectre mesuré.

Le meilleur accord pour une couche de 445 nm recuite à 650°C est obtenu en simulant la composition $\text{La}_{0,51}\text{Sr}_{0,46}\text{Mn}_{1,03}\text{O}_3$ (figure 2.4). Ce résultat montre que la composition volumique de la couche est proche de la stœchiométrie nominale du LSM5. Il faut toutefois prendre en considération que l'erreur estimée sur cette composition est d'environ 5%. De plus, la couche présentait quelques défauts physiques (surtout des fissures) limités à moins de 1% de la surface. Ceci provoque un effet d'élargissement des pics à l'interface de la couche et du substrat. La composition du film semble assez constante dans le volume de la couche et aucune interphase n'est présente à l'interface film/substrat. Puisque l'épaisseur réelle de la couche, mesurée au profilomètre, est utilisée pour simuler le spectre RBS et que celui-ci correspond bien au spectre réel, la densité de la couche mince doit être très près de la densité nominale du LSM5.

Bien que l'accord soit très bon pour les énergies élevées, on note un certain écart pour les faibles énergies. Cet écart est particulièrement important pour le pic d'oxygène. La couche semble être plus riche en oxygène que la composition simulée et cet enrichissement semble encore plus prononcé près de la surface. Comme la section efficace relative de l'oxygène est environ deux ordres de grandeur plus faible que celles des constituants plus lourds de la couche (figure 2.3), il est risqué de tirer des conclusions à partir de cet écart. Ainsi, la simulation est jugée acceptable lorsque tous les pics des atomes lourds montre une bonne correspondance avec le spectre expérimental, même si l'accord du pic d'oxygène n'est pas parfait.

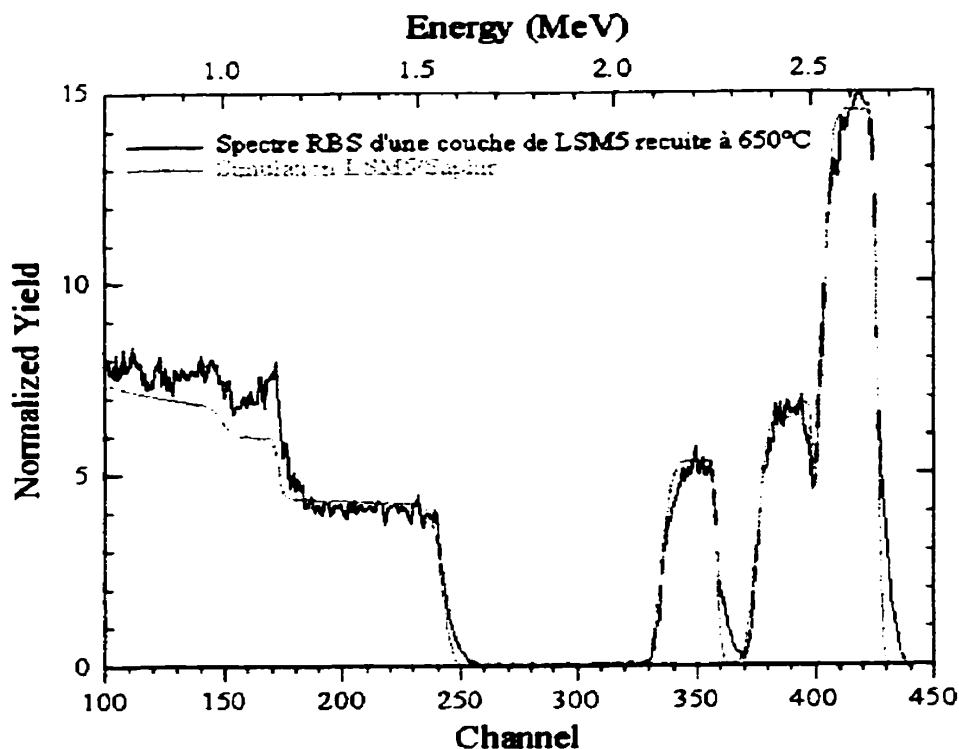


Figure 2.4 - Spectre RBS et simulation d'une couche mince de LSM5 de 445 nm déposée à 25°C et recuite à 650°C.

2.2.3 Spectroscopie par dispersion de l'énergie des rayons X

La spectroscopie par dispersion des énergies des rayons X (EDS) est une technique d'analyse chimique couplée à un microscope électronique à balayage (MEB). Elle est basée sur l'analyse du spectre de rayons X émis par une cible lorsque celle-ci est bombardée par un faisceau électronique. Elle fournit de l'information sur la composition d'une cible jusqu'à une profondeur d'environ deux microns avec une résolution spatiale transversale d'environ un micron. Deux sources sont possibles pour l'émission des RX. Premièrement, ils peuvent être générés par l'ionisation d'une couche profonde suivie de la désexcitation radiative par transition électronique d'un niveau supérieur (le rayon X émis est alors caractéristique de la transition). Deuxièmement, par

la décélération électronique dans le champ coulombien des atomes (ces rayons X sont non-caractéristiques et forment un bruit de fond (Bremsstrahlung)).

L'analyse quantitative des spectres nécessite l'utilisation d'étalons (ou de données de la littérature) et de facteurs de correction pour le numéro atomique, l'absorption des RX et la fluorescence du matériau analysé (facteurs ZAF). La concentration inconnue d'un certain élément A dans un matériau, C_i^A , est obtenue à partir de l'intensité mesurée sur le spectre RX (rayons X) pour le pic correspondant à A, I_i^A , à l'aide de la relation :

$$\frac{C_i^A}{C_s^A} = [ZAF] \frac{I_i^A}{I_s^A} \quad [2.2]$$

où C_s^A et I_s^A sont respectivement la concentration de l'élément A dans l'étalon et l'intensité mesurée pour A dans le spectre RX de l'étalon.^[2.5] Le système utilisé pour cette caractérisation est un microscope électronique à balayage Philips XL 20 équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie des RX Oxford permettant l'analyse chimique.

La couche mince de LSM5 amorphe ne peut être caractérisée par cette technique parce qu'elle est isolante et qu'elle se charge durant la mesure. L'analyse globale d'une couche recuite à 750°C dans l'air indique que sa composition est $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_3$ avec une erreur d'environ 3%. Ce résultat montre que la composition de la couche en volume est très près de la composition nominale.

Il est possible de réaliser une cartographie chimique d'une région de l'échantillon en balayant le faisceau électronique sur la surface de l'échantillon et en analysant le spectre RX point par point. Le temps d'acquisition pour un point est de 250 ms et le diamètre de la région analysée est d'environ 0,5 μm . De cette façon il est possible de mettre en évidence des variations dans la concentration des éléments présents à la surface de la couche. À la §2.3.4, l'observation de couches minces de LSM5 recuites à

haute température par MEB montre que des petites cristallites sont présentes à la surface des films. Puisque celles-ci sont de très petite taille ($<2\mu\text{m}$), il est difficile de connaître leur composition chimique. La figure 2.5 présente le résultat de cette caractérisation sur une région d'une couche recuite à 900°C présentant des particules assez grosses ($0,5\text{-}2\mu\text{m}$). Les six premières fenêtres sur la photo représentent les cartes chimiques pour différents éléments (respectivement le carbone, l'oxygène, l'aluminium, le strontium, le lanthane et le manganèse). Plus un point est intense et plus la concentration de l'élément est élevée à ce point. La dernière fenêtre est une image MEB de la région sous observation.

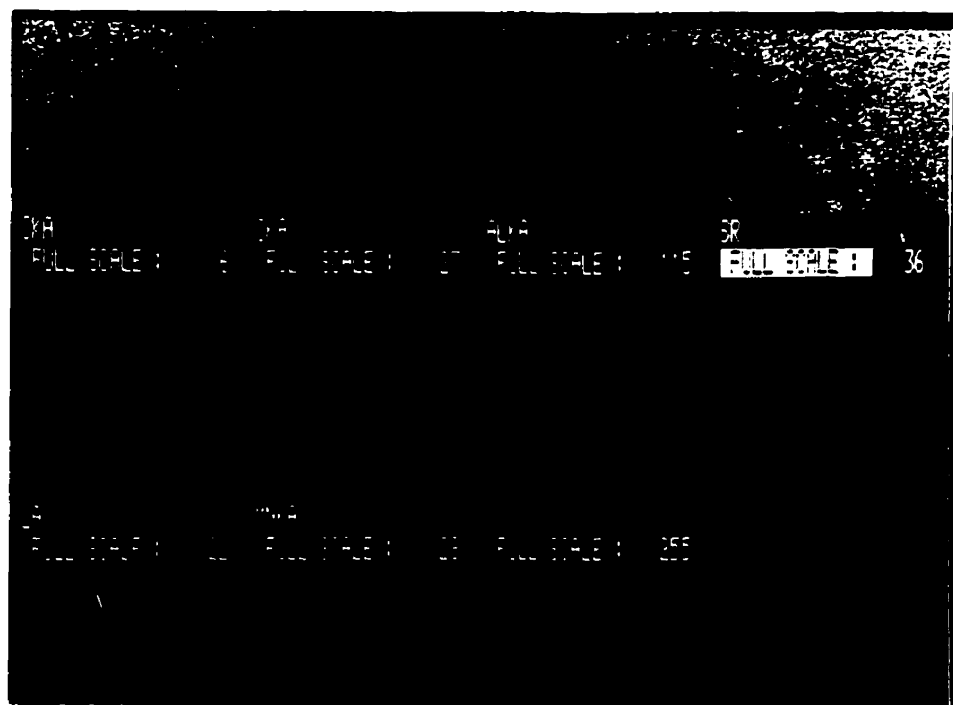


Figure 2.5 - Cartographie RX d'une couche mince de LSM5. Les six premières fenêtres à un grossissement 5000X (largeur de la fenêtre $\sim 20\mu\text{m}$) représentent les cartes chimiques de différents éléments (respectivement le carbone, l'oxygène, l'aluminium, le strontium, le lanthane et le manganèse) et la dernière est une image MEB de la région sous observation.

La composition semble très homogène pour tous les éléments présents dans la couche. Toutefois, on observe des régions un peu plus intenses dans la fenêtre du strontium aux endroits où des cristallites sont présentes sur l'image MEB. Si c'était vraiment le cas, les cristallites seraient plus riches en strontium que le reste de la couche. Cette conclusion reste très approximative parce que le contraste entre les particules et la couche dans la fenêtre du strontium est très faible.

À cause de l'importante différence de composition entre la surface et le volume des couches, il est préférable d'utiliser une technique de caractérisation permettant d'obtenir la composition globale de la couche comme le RBS ou EDS plutôt qu'une qui ne fournit que de l'information sur l'état de la surface comme l'XPS. Bien que la composition de surface des couches soit différente de la composition nominale du LSM5, on a montré que la composition en volume est très proche de celle du LSM5. Puisque c'est la composition volumique qui est surtout importante pour la caractérisation électrique, on suppose dans ce qui suit que les couches possèdent bien la composition nominale.

2.3 Caractérisation structurale

La caractérisation de la structure cristalline et de la morphologie est d'une importance capitale lors de l'étude des propriétés électriques des couches minces. Comme il a été mentionné plus tôt, les couches doivent cristalliser uniquement dans la phase pérovskite et il est souhaitable que les grains soient le plus gros possibles. Pour s'en assurer, des études cristallographiques doivent être réalisées sur les couches. Puisque les mesures de conductivité sont fortement dépendantes de la morphologie de la couche, il faut s'assurer de la continuité et de l'homogénéité de celle-ci. La présence de défauts, tels que des contraintes élastiques internes, des « trous d'épingle », des délaminations, des soulèvements ou des inhomogénéités d'épaisseur, doit donc être minimisée.

2.3.1 Profilométrie de contact

La profilométrie de contact est une technique simple permettant d'obtenir l'épaisseur et la rugosité d'une couche mince grâce au déplacement d'une pointe sur la surface de l'échantillon. L'appareil utilisé est un Dektak 3030ST et la pointe est soumise à une charge de 0,1 mN. La figure 2.6 montre le profil d'une couche mince de LSM5 déposée sur un substrat de saphir servant à la caractérisation électrique (figure 2.3). On constate que l'épaisseur de la couche est d'environ 420 nm et que son aire est de $443 \mu\text{m}^2$. Pour le calcul de la conductivité, une moyenne des aires mesurées sur plusieurs profils est utilisée. À l'aide de ce profil, on remarque que la rugosité de la couche ($< 5 \text{ nm}$) est relativement faible. Les pics d'une cinquantaine de nanomètres n'étaient pas présents avant recuit, ils sont attribués à la présence de cristallites en surface (voir §2.2.1, §2.2.3, §2.3.2, §2.3.4 et §2.3.5). Les ondulations dans la couche sont dues soit à des ondulations sur le substrat ou à une relaxation de contrainte dans la couche. Il faut toutefois vérifier cette hypothèse.

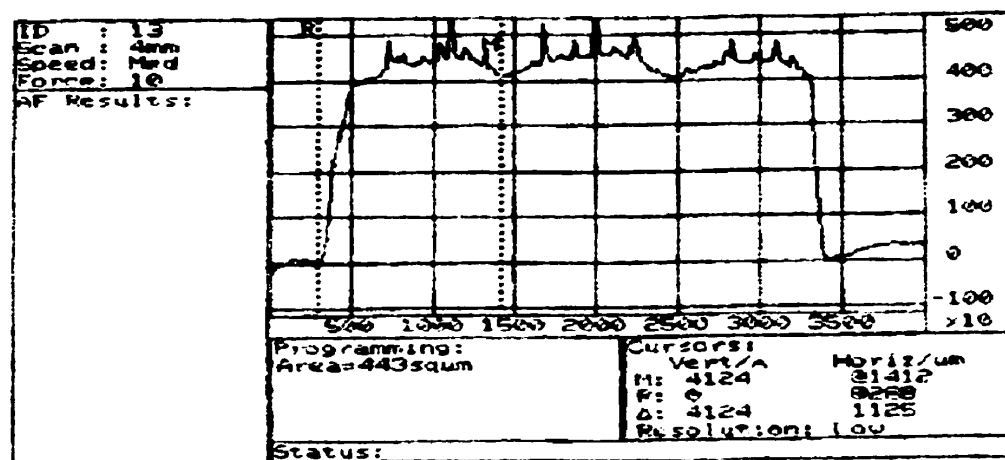


Figure 2.6 - Profil d'une couche mince de LSM5 après recuit à 800°C.

2.3.2 Microscopie optique

L'observation au microscope optique des couches minces permet rapidement d'obtenir de l'information sur l'allure générale du dépôt. En survolant l'échantillon à grossissement moyen, il est possible d'observer des défauts importants dans la couche (poussières, mauvais alignement de masque, délaminations importantes, qualité du nettoyage du substrat, variation d'épaisseur (franges d'égale épaisseur), etc.) et d'identifier certaines régions de l'échantillon méritant une attention particulière. Comme cette technique est simple et rapide, elle est généralement utilisée au début de la caractérisation d'un dépôt. De cette façon, on évite de perdre du temps à caractériser en détail un échantillon qui serait rejeté plus tard. Le microscope optique utilisé est muni d'une imprimante vidéo (Nikon measurescope UM-2 avec Mitsubishi color video printer CP-10U).

Évolution de la structure des couches minces avec la température de recuit

Des couches minces de LSM5 déposées sur un substrat de saphir ont été observées par microscopie optique après différents traitements thermiques. Ces observations nous permettent d'apprécier le comportement des dépôts recuits à différentes températures principalement au niveau de l'adhérence avec le substrat, de la fissuration de la couche, de la délamination et des phases secondaires.

La figure 2.7 montre l'allure générale d'une couche mince de LSM5 sur un substrat de saphir après dépôt. Les couches après dépôt sont très lisses et présentent très peu de défauts (les défauts présents sont surtout dus à des poussières). On constate que la couche est très homogène si ce n'est que des quelques impuretés dispersées un peu partout. Ceci est intéressant et permet de croire que l'apparition des défauts structuraux est principalement due aux traitements thermiques ultérieurs.

50X

Figure 2.7 - Microscopie optique d'une couche mince de LSM5 sur substrat de saphir après dépôt. Chaque fenêtre couvre environ 1 mm².

La figure 2.8 présente l'effet d'un recuit d'une heure à 600°C. La couche est toujours homogène, mais il est possible d'y observer certaines concentrations de « bulles » de diamètre pouvant aller jusqu'à environ 10 microns. Ces « bulles » correspondent très probablement à des gonflements, des soulèvements, des délaminations locales de la couche mince sur le saphir. Leur présence peut être expliquée en grande partie par l'important écart des coefficients d'expansion thermique des deux matériaux ($CET_{\text{LSM5}} \approx 13,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $CET_{\text{saphir}} \approx 7,7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) et par une faible adhérence de la couche de LSM5 sur le substrat. Durant la montée en température, le film de LSM5, en raison de son coefficient d'expansion thermique plus élevé, se trouve comprimé par rapport au saphir. Lorsque localement l'énergie élastique emmagasinée dans la couche de LSM5 dépasse l'énergie de l'interface film/substrat, la

couche se soulève et poursuit son expansion perpendiculairement au plan de la couche en formant une « bulle ». Ces défauts devraient donc se former en premier lieu sur des irrégularités du substrat (contaminants de surface, égratignures, etc.) qui réduisent l'énergie de l'interface film/substrat. Dans le premier quadrant de la figure 2.8, on voit un alignement de « bulles » (d'autres alignements sont réparties sur la surface de la couche). Dans le deuxième et le troisième quadrant, on observe des concentrations de « bulles ». Enfin, le quatrième quadrant montre que certaines régions de l'échantillon demeurent inchangées. Ces observations confortent la précédente hypothèse.



Figure 2.8 - Microscopie optique d'une couche mince de LSM5 après un recuit à 600°C. Le premier quadrant montre un alignement de « bulles » à un grossissement 50X. Les trois autres montrent des régions de l'échantillon avec ou sans concentration de « bulles » (ces derniers sont à un grossissement 400X).

À partir de 750°C, en plus des « bulles », il est possible d'observer des petits points sombres sur les images grossies à 400 fois. Ces points correspondent aux cristallites qui sont observées au MEB (§2.2.3 et §2.3.4). La figure 2.9 montre l'état d'une couche mince de LSM5 recuite à 800°C. En plus des « bulles » et des cristallites, la couche présente à certains endroits des fissures qui témoignent des contraintes mécaniques importantes au sein de la couche. Ces défauts représentent toutefois moins de 1% de la surface totale du film. La forme particulière des fissures montre bien qu'il ne s'agit pas de délaminations. Puisque la couche relaxe ses contraintes de compression durant le chauffage en créant des « bulles » lors du refroidissement elle se trouve en tension et se fissure à cause de sa faible adhérence au saphir. Des traitements thermiques successifs n'endommagent pas le film davantage si la température maximale ne dépasse pas 850°C. La relaxation des contraintes par ouverture et fermeture successives des fissures en cours de cycle thermique expliquerait ce phénomène.



Figure 2.9 - Microscopie optique d'une couche mince de LSM5 après un recuit à 800°C. Le premier quadrant montre la couche à 50X. Les trois

autres quadrants à 400X montrent respectivement: une fissuration dans la couche, la présence des cristallites (points foncés) et la présence de « bulles ».

La figure 2.10 montre qu'un recuit à 900°C est très dommageable pour la couche mince de LSM5 sur un substrat de saphir. Celle-ci présente alors une très grande densité de défauts. De nombreux alignements de « bulles » sont répartis sur la couche et dans certain cas sont accompagnés d'une fissuration locale du film. On observe toujours les concentrations de « bulles » et les cristallites semblent plus grosses et moins denses. On voit des délaminations circulaires de plusieurs dizaines de microns de diamètre dispersées un peu partout. Au-dessus de 850°C, l'effet de ces défauts sur la conductivité électrique du film devient très important (§3.3.2.3).

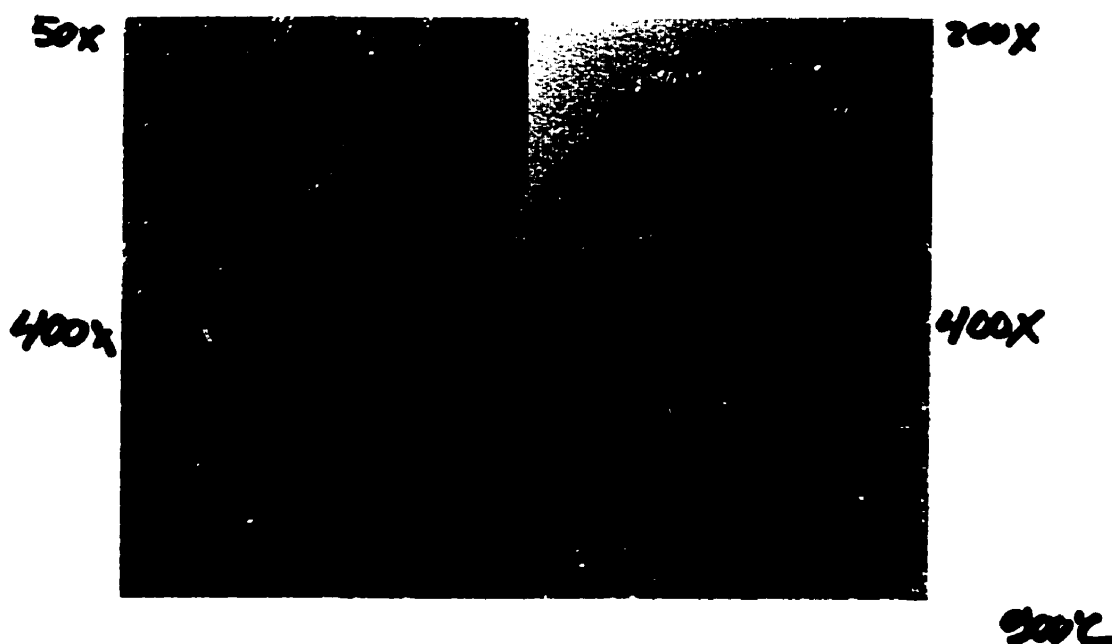


Figure 2.10 - Microscopie optique d'une couche mince de LSM5 après un recuit à 900°C. Les défauts discutés précédemment sont montrés à différents grossissements.

Il semble évident que l'adhérence des couches de LSM5 sur le saphir n'est pas très bonne. Dans le cas contraire, la couche aurait pu absorber les contraintes dues à l'écart entre les coefficients d'expansion thermique et les couches n'auraient pas présenté autant de défauts structuraux. D'un autre côté, on peut se demander dans quelle mesure ces défauts sont susceptibles de modifier les propriétés électriques des couches. Parce qu'elle n'affecte pas la continuité du film, il est raisonnable de croire que la présence des « bulles » modifie très peu le comportement électrique des films. Par contre, les fissures et les trous représentent des discontinuités importantes dans la couche, qui vont nécessairement augmenter sa résistance. Les couches étudiées dans cette section avaient une épaisseur de l'ordre de 250 nm. Il est fort probable que l'épaisseur du dépôt joue un rôle crucial dans la façon dont la couche relaxe ses contraintes. Une étude de la qualité des dépôts en fonction de l'épaisseur et de la température de recuit serait sans doute intéressante.

2.3.3 Diffraction des rayons X

Le diffractomètre à RX est sans nul doute la technique de caractérisation de la structure cristalline la plus utilisée aujourd'hui. Une source monochromatique de RX formant un angle θ avec la surface de l'échantillon à caractériser est collimatée et dirigée vers celui-ci. Ce dernier diffracte les RX et les rayons diffractés sont collectés par un détecteur tournant selon 2θ . L'analyse du cliché de diffraction permet de déduire les paramètres cristallins de l'échantillon. Le diffractomètre utilisé est un Philips X'PERT avec la radiation K_{α} du Cuivre ($\lambda = 0,154056$ nm). Les clichés de diffraction sont échantillonnés dans le mode θ - 2θ entre 20° et 60° en 2θ avec un pas de $0,03^{\circ}$. Une étude préliminaire ayant montré que l'analyse en mode rasant (à $0,5^{\circ}$) ne donne pas des pics aussi bien définis (figure 2.11). Dans tous les clichés le nombre d'impulsions par seconde est donné en ordonnée et la position angulaire, 2θ , en abscisse.

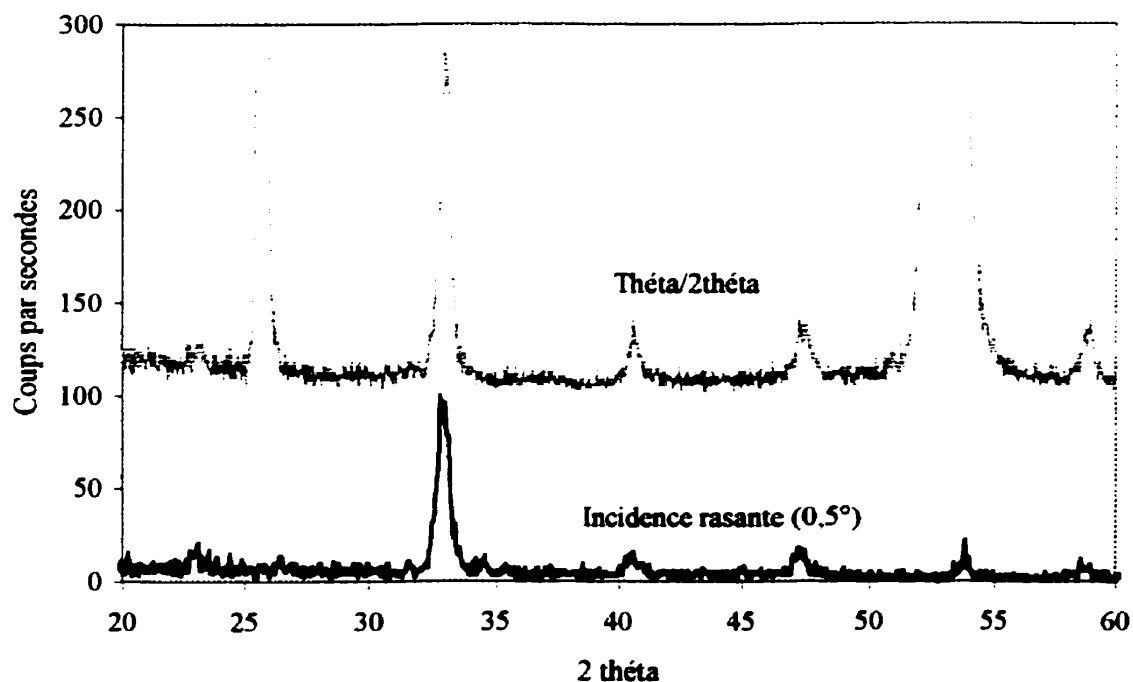


Figure 2.11 - Comparaison entre les clichés de diffraction obtenus pour une couche mince de LSM5 recuite à 850°C en mode θ -2 θ et en mode rasant. Les deux pics intenses à 26 et 54° proviennent du substrat.

Dans le cas idéal, la structure pérovskite est cubique. Toutefois, cette structure permet une certaine distorsion (§1.2.1). La structure attendue pour le LSM5 est une pérovskite légèrement déformée avec la symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R3c$). Ainsi, lorsque c'est possible, les clichés sont indexés sur la base de cette structure. Le tableau 2.4 présente les pics de diffraction indexés du LSM5 provenant d'une analyse effectuée en volume sur un fritté.^[2,6] La figure 2.12 montre les clichés de diffraction obtenus pour le substrat de saphir et la cible de LSM5. En comparant le cliché de la cible de LSM5 avec les données présentées au tableau 2.4, on constate que la cible est bien cristallisée dans la structure pérovskite parce que tous les pics y sont présents et que même les doublets sont résolus.

Tableau 2.4 - Pics de diffraction indexés du LSM5 provenant d'une analyse effectuée en volume sur un fritté.^[2,6]

2 θ	Intensité	h	k	l	2 θ	Intensité	h	k	l
22,888°	3	Non-indexé			47,187°	32	2	0	4
23,053°	5	0	1	2	52,868°	3	2	1	2
32,753°	100	1	1	0	53,129°	3	1	1	6
32,890°	31	1	0	4	58,353°	21	3	0	0
40,452°	25	2	0	2	58,614°	35	2	1	4
46,828°	19	Non-indexé							

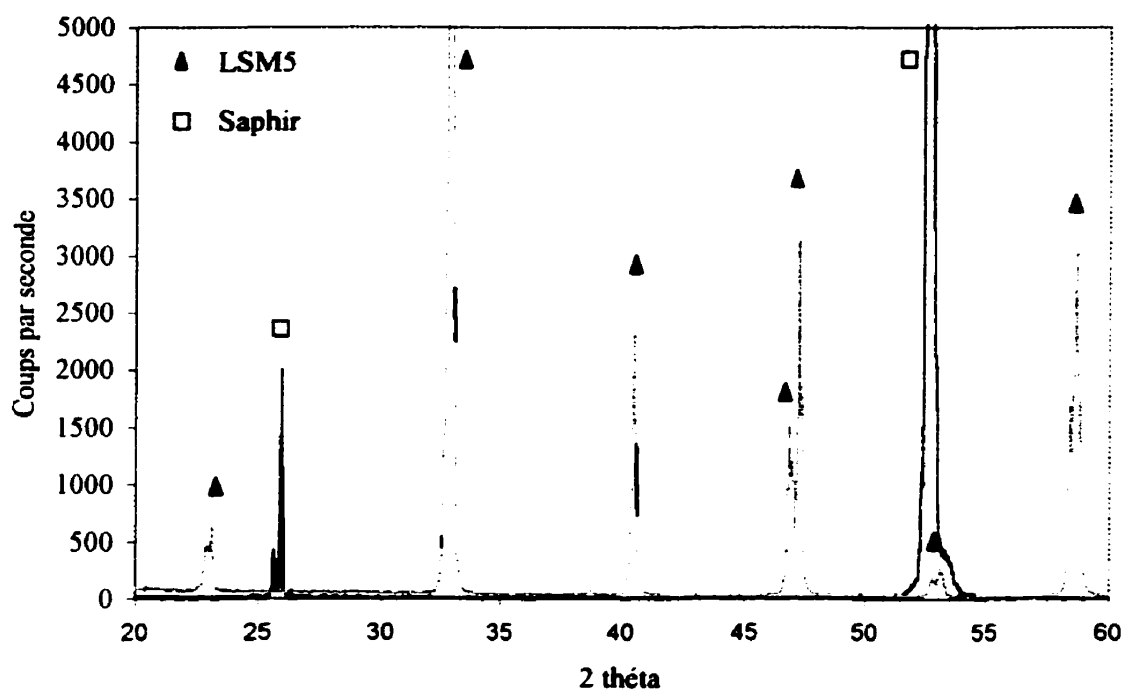


Figure 2.12 - Diffractogrammes de la cible de LSM5 et du substrat de saphir.

L'évolution en fonction de la température de recuit du diffractogramme de couches d'épaisseur variant entre 200 et 250 nm est montrée dans la figure 2.13. Afin de suivre l'évolution de la cristallisation des films avec l'augmentation de la température de recuit, il est possible d'observer uniquement l'évolution du pic le plus

intense de la phase LSM5 qui se situe approximativement à 33° . Le tableau 2.5 montre l'intensité relative, la position et la largeur à mi-hauteur du pic à 33° . En se référant au tableau 2.4, on constate que ce pic est en fait un doublet dont les pics sont séparés par $0,137^\circ$. Ainsi, la largeur présentée au tableau 2.5 est obtenue en retranchant l'écart entre les deux pics du doublet de la largeur à mi-hauteur mesurée sur le cliché.

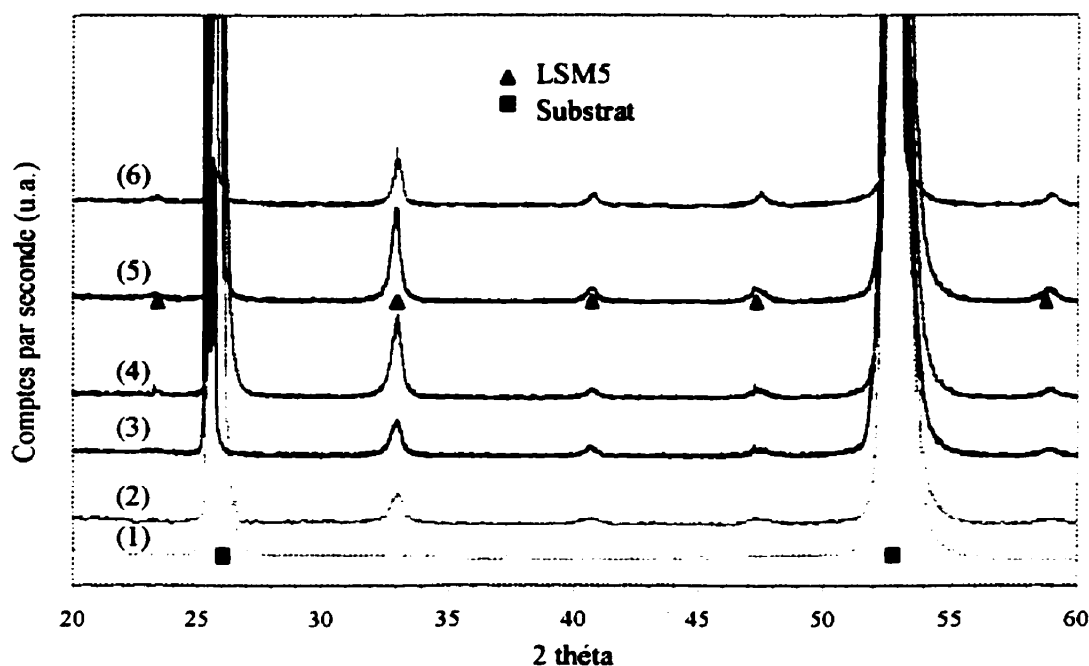


Figure 2.13 - Diffractogrammes de couches minces de LSM5 recuites dans l'air à différentes températures. (1) 550°C(amorphe), (2) 650°C, (3) 750°C, (4) 850°C, (5) 950°C et (6) 1050°C. Les deux pics plus intenses à 26 et 54° proviennent du substrat.

L'apparition des premiers pics de la phase LSM5 survient lorsque la couche est recuite à 650°C. Comme aucun pic n'est observable pour un recuit à 550°C, le début de la cristallisation des couches doit avoir lieu entre 550 et 650°C. Au chapitre suivant, une mesure de la conductivité électrique de la couche durant le dépôt permettra de mettre en évidence la température de la transition de la structure amorphe vers la structure pérovskite. Avec l'augmentation de la température de recuit, l'intensité

relative du pic à 33° devient de plus en plus importante (tableau 2.5 et figure 2.14). Toutefois, l'échantillon recuit à 1050°C présente des pics beaucoup moins intenses que celui recuit à 950°C . La détérioration de l'échantillon recuit à 1050°C est visible à l'œil nu. On attribue cette réduction de l'intensité des pics à la diminution de la quantité de matière à analyser causé par d'importantes délaminations du film. La figure 2.14 montre que la largeur à mi-hauteur du pic à 33° décroît régulièrement avec la température de recuit. Ceci témoigne de l'augmentation de la taille des grains avec la température, même au-dessus de 900°C . Il est à noter que la position du pic principal ne varie pas avec la température de recuit. Toutefois, il se trouve systématiquement à une position angulaire légèrement plus élevée que celle du même pic dans la cible (voir tableau 2.4). Cette observation indique que les paramètres de maille de la couche sont un peu plus faibles que ceux de la cible. Ceci s'explique de deux façons. Premièrement, la teneur en Mn^{+4} de la couche serait plus élevée que celle de la cible. Deuxièmement, la couche serait plus riche en strontium que la cible (le rayon atomique du Sr^{+2} est de 0,140 nm, alors que celui du La^{+3} est de 0,132 nm).^[2.7]

Tableau 2.5 - Intensité relative, position et largeur à mi-hauteur du pic principal (33°) du LSM5 en fonction de la température de recuit sous air.

Recuit	Intensité	Position	Largeur
550°C	0	*	*
650°C	39	$33,033^\circ$	$0,46^\circ$
700°C	40	$32,964^\circ$	$0,42^\circ$
750°C	41	$32,994^\circ$	$0,40^\circ$
800°C	50	$32,954^\circ$	$0,37^\circ$
850°C	90	$33,041^\circ$	$0,30^\circ$
950°C	100	$32,987^\circ$	$0,25^\circ$
1050°C	60	$33,067^\circ$	$0,22^\circ$

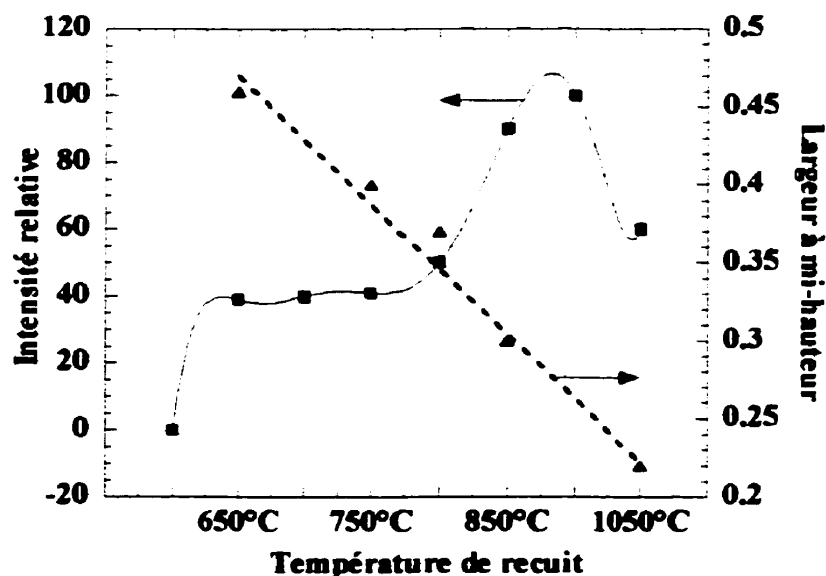


Figure 2.14 - Intensité relative et largeur à mi-hauteur du pic principal (33°) du LSM5 en fonction de la température de recuit sous air.

En résumé, la couche mince déposée par DAL sur un substrat de saphir à température ambiante est amorphe. La température de cristallisation de cette couche se situe entre 550 et 650°C et le matériau est entièrement constitué d'une seule phase qui est celle de la pérovskite. Les grains ne présentent pas d'orientation préférentielle dans la couche puisque les rapports entre les différents pics de diffraction sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus pour la cible.

2.3.4 Microscopie électronique à balayage

L'imagerie par microscope électronique à balayage permet de saisir des détails imperceptibles au microscope optique. Entre autres, elle met en évidence des petites fissures ou des délaminations dans la couche, la rugosité de la couche ou du substrat, des petites particules soit déjà sur le substrat ou produites par le DAL, des « trous d'épingle », les grains, etc. L'image est obtenue pixel par pixel en balayant la surface de l'échantillon avec un faisceau électronique et en récoltant les électrons rétrodiffusés ou

secondaires provenant de l'interaction avec la surface. Le nombre d'électrons provenant d'un point de la surface dépend principalement de la nature chimique et de la morphologie de cette région. Plus le nombre d'électrons mesuré en un point est élevé, plus le pixel sera lumineux. Lorsque toute une aire est balayée, une image de la surface est donc reconstruite.

Deux microscopes sont utilisés dans cette étude (un Philips XL20 et un JEOL JSM820). Les images présentées sont obtenues en électrons secondaires avec un faisceau électronique de 25 keV. La figure 2.15 montre la surface de la cible DAL. On constate que la cible est très dense et qu'elle est constituée de grains dont les diamètres varient entre 1 et 5 μm . La figure 2.16 montre la surface de la couche mince de LSM5 après un recuit à 900°C. Des cristallites d'environ 1 μm^2 sont bien visibles et leurs formes sont très anguleuses. Une petite fissure invisible au microscope optique est aussi montrée. Au centre de la figure se trouve un « trou d'épingle » dont le diamètre est inférieur au micron. Malgré ces défauts, on constate que la couche mince semble uniforme et qu'aucun grain n'est visible. La figure 2.17 montre quelques cristallites à la surface du même échantillon à un grossissement de 25000 fois. Cette image montre qu'elles sont très anguleuses et qu'elles émergent de la surface de la couche. Il est difficile d'obtenir des images claires pour de plus fort grossissement que 25000 fois, il est donc nécessaire d'utiliser une autre technique d'imagerie pour distinguer les grains dans la couche.

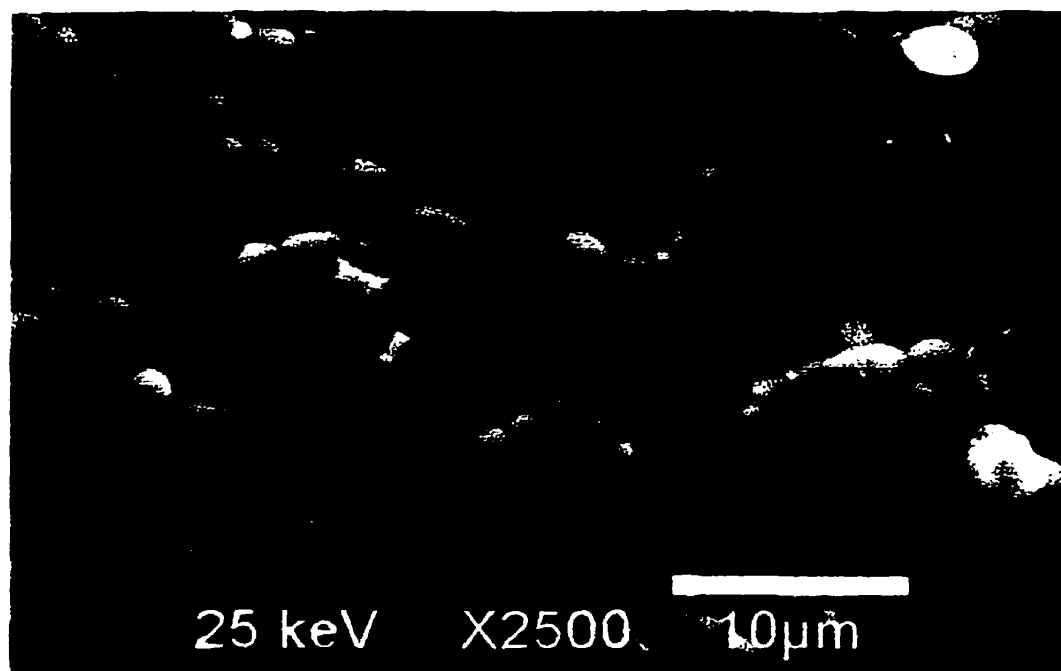


Figure 2.15 - Image MEB de la cible de LSM5 utilisée pour le DAL.

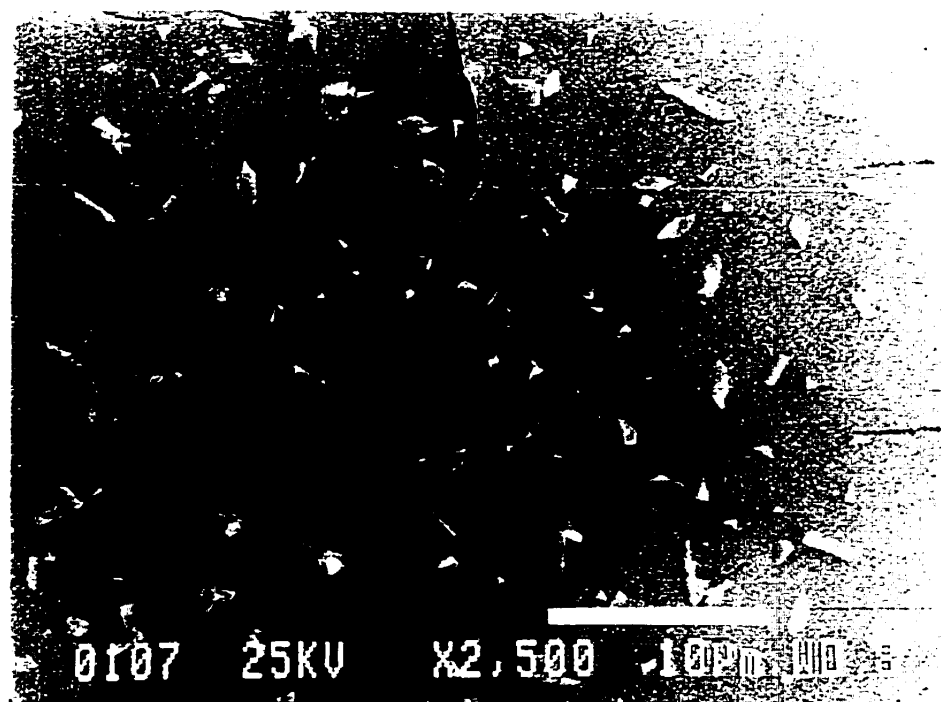


Figure 2.16 - Image MEB d'une couche mince de LSM5 recuite à 900°C.

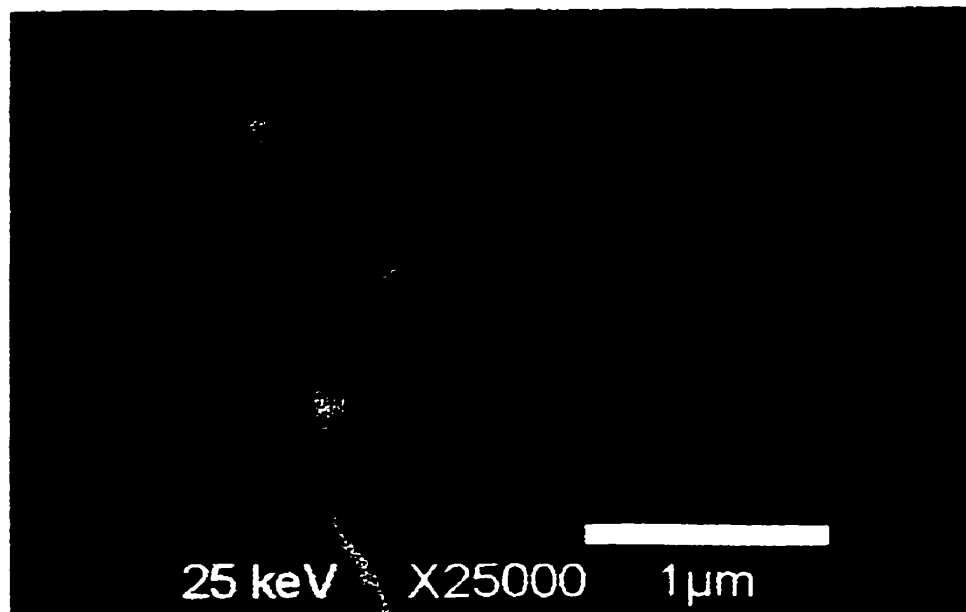


Figure 2.17 - Image MEB d'une couche mince de LSM5 recuite à 900°C grossie 25000 fois.

2.3.5 Microscopie à force atomique

Dans un microscope à force atomique (AFM), c'est principalement la force répulsive entre la surface et la pointe de l'appareil qui est mesurée (sur la base de la déflexion du levier sur lequel est montée la pointe). En mode contact, la variation spatiale de la force de répulsion pointe/surface ou celle de la hauteur de la pointe est convertie en image. Parce que cette force de répulsion est universelle, l'AFM peut être appliqué tant aux matériaux conducteurs qu'isolants. En général, l'AFM permet de détecter la morphologie de surface, des structures à l'échelle nanométrique, de même que des réseaux moléculaires ou atomiques.^[2.8] Le microscope utilisé dans cette étude est le Topometrix TMX 2010 du laboratoire de surfaces.

Puisque des aspects importants de la morphologie des couches minces de LSM5 se présentent à une échelle submicronique (présence de grains, cristallites, etc.), une étude par AFM de la surface se révèle très intéressante. Pour une raison encore

inconnue, il a été impossible d'obtenir une image de la surface d'une couche de LSM5 amorphe. La figure 2.18 présente la surface d'une couche au tout début de la cristallisation, i.e. après un recuit à 600°C. Une analyse de cette image révèle des grains avec un diamètre moyen de l'ordre de 80 nm se présentant sous forme de dendrites. À 750°C, les grains font environ 120 nm et les dendrites disparaissent (cette image n'est pas présentée ici.). Les figures 2.19 et 2.20 montrent la surface d'une couche recuite à 900°C (2.20 est un agrandissement de 2.19). On constate qu'à 900°C, les grains ont un diamètre moyen aux environs de 250 nm. On observe avec intérêt que cette croissance des grains avec la température de recuit correspond à celle observée en volume sur des frittés de LSM2 (voir figure 2.21).^[2.7]

La figure 2.19 met aussi en évidence la présence de cristallites à la surface des couches lorsque celles-ci sont recuites à haute température. Puisqu'elles présentent des arêtes et des surfaces bien définies, elles semblent être le produit d'une excroissance cristalline. Le fait qu'elles ne soient pas présentes dans les recuits à basse température indique qu'elles ne proviennent pas du substrat. Sur la figure 2.19.b, on montre que ces cristallites peuvent atteindre une hauteur d'environ 250 nm, ce qui est comparable à l'épaisseur de la couche (300 nm). Puisque la cartographie EDS indique que celles-ci ont une stœchiométrie très proche de celle du LSM5, la matière nécessaire à leur croissance provient fort probablement de la couche mince. Le fait qu'il n'y ait pas de dépression dans la couche autour des cristallites suggère que la diffusion de surface des atomes constituant le LSM5 est importante.

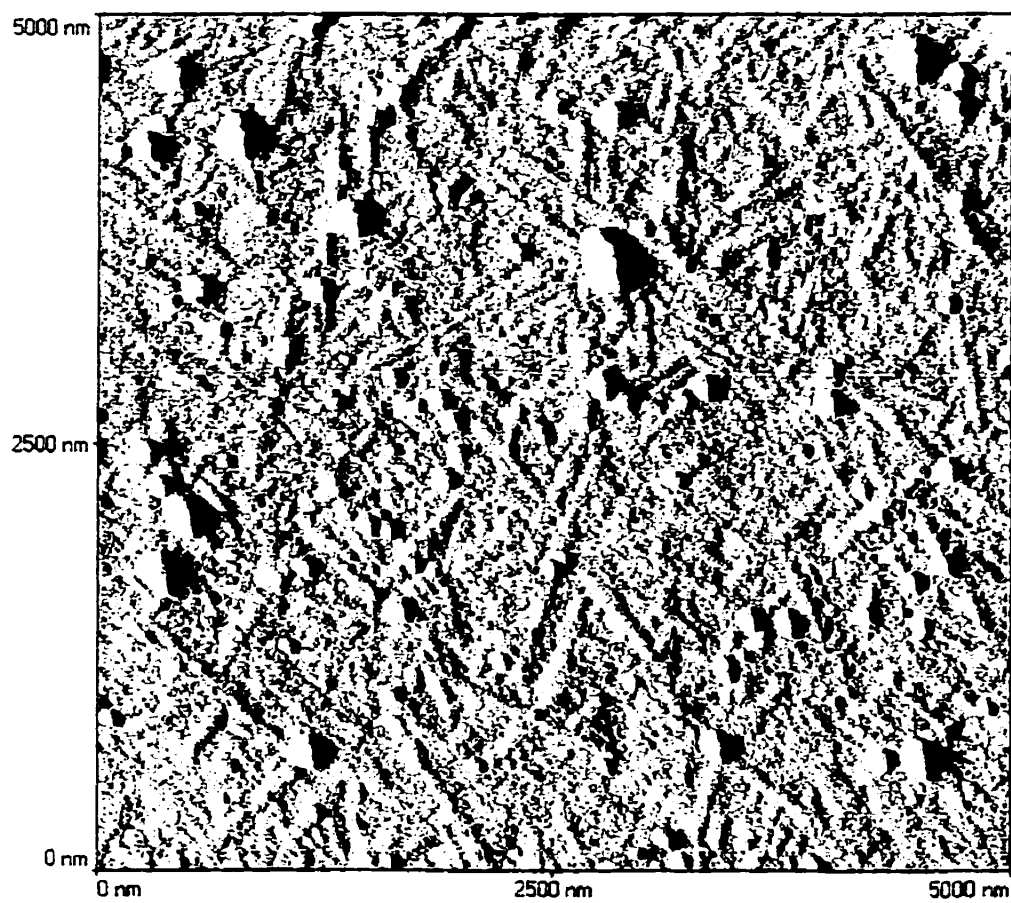


Figure 2.18 - Image AFM d'une couche mince de LSM5 recuit à 600°C.

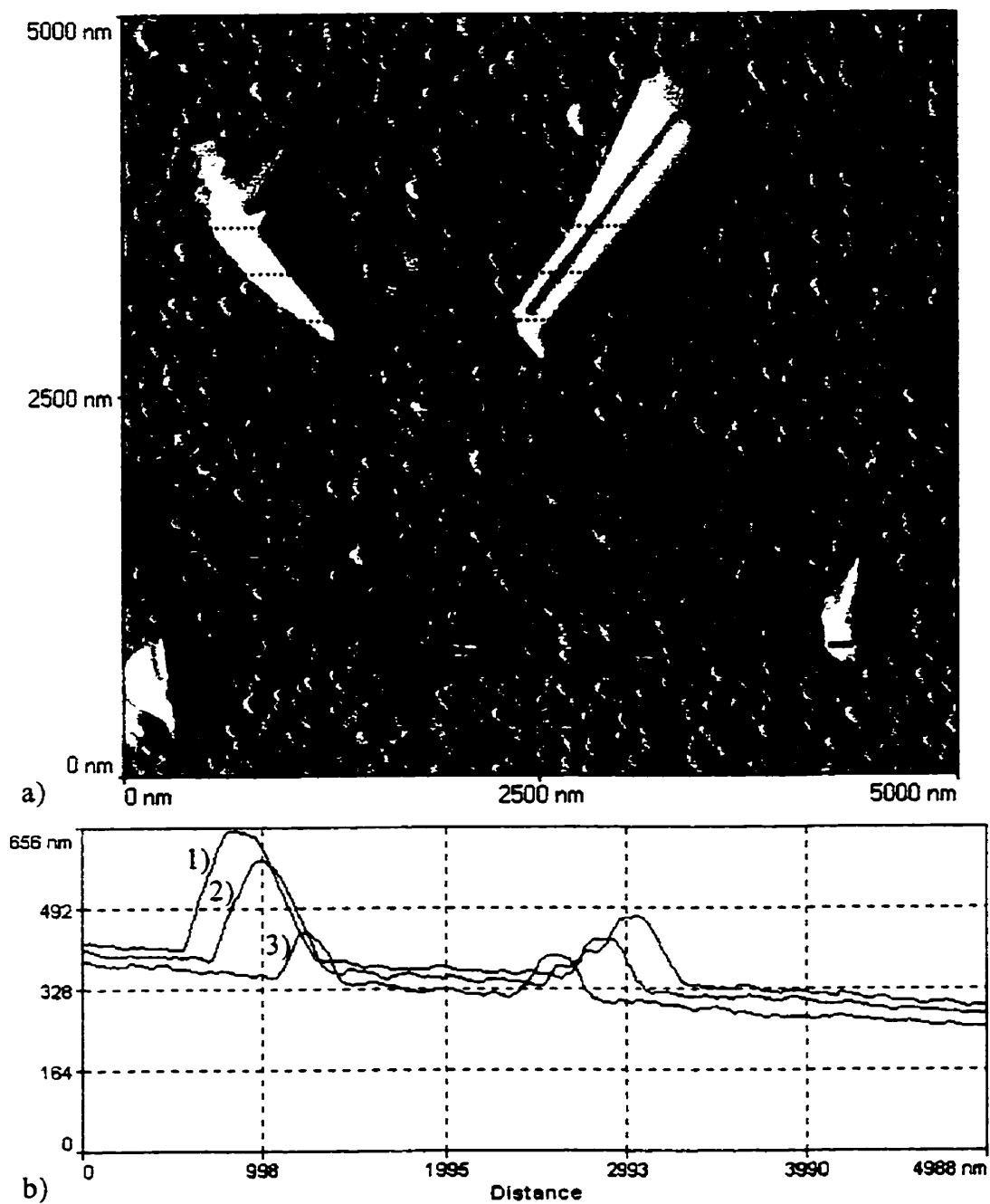


Figure 2.19 - a) Image AFM d'une couche mince de LSM5 recuite à 900°C. Un agrandissement de la région pointillée est montrée à la figure 2.20. b) Profil d'épaisseur selon les lignes 1, 2 et 3 de a).

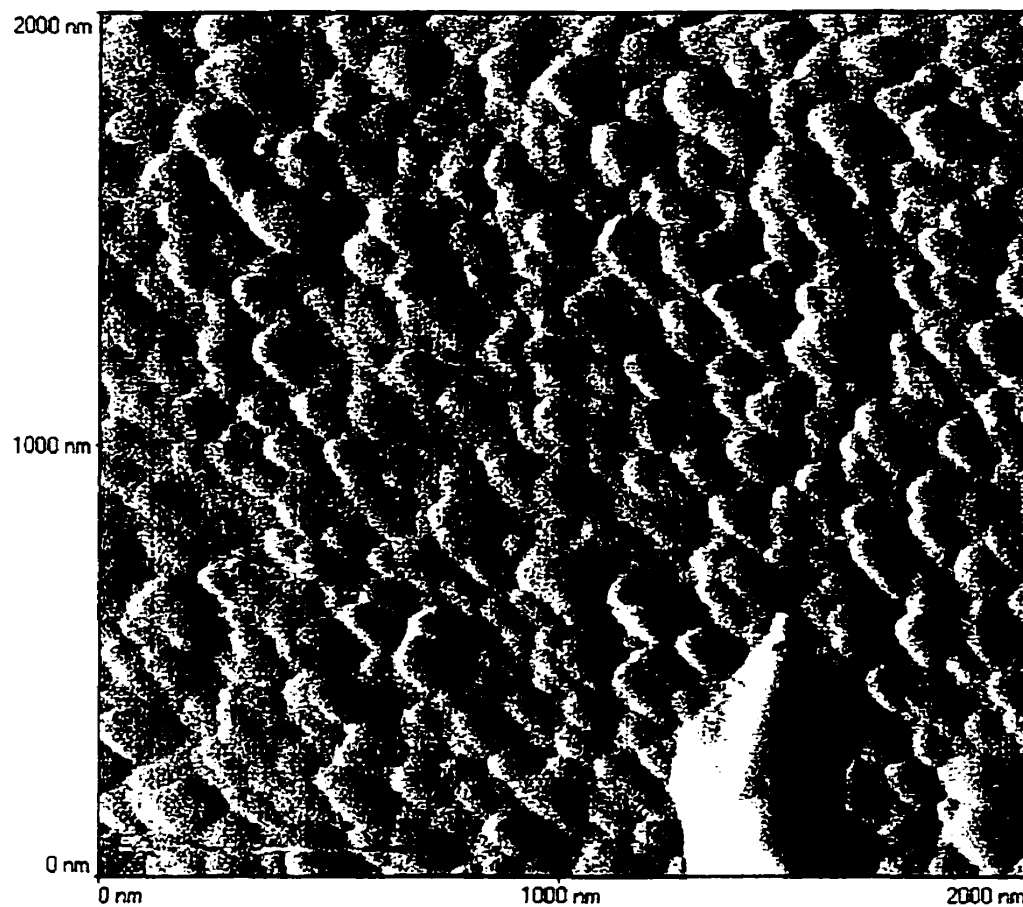


Figure 2.20 - Image AFM d'une couche mince de LSM5 recuite à 900°C à un plus fort grossissement.

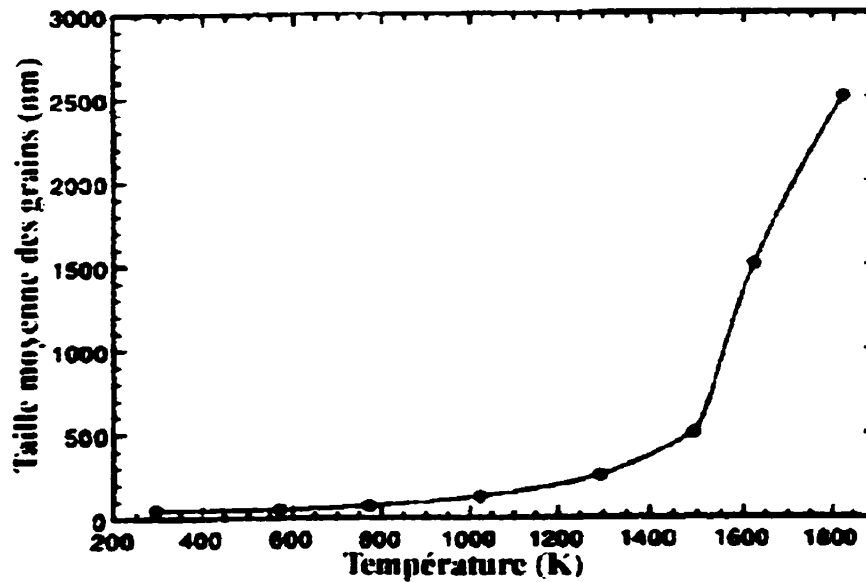


Figure 2.21 - Évolution de la taille des grains dans des frittés de LSM2 en fonction de la température de frittage.^[2.7]

En conclusion, la caractérisation morphologique et structurale révèle un certain nombre de détails sur les couches minces de LSM5. Par profilométrie, celles-ci sont denses et lisses en surface, et deviennent plus rugueuses après un recuit à haute température à cause de la formation de cristallites. La microscopie optique a permis de mettre en évidence que des contraintes mécaniques importantes surviennent au sein de la couche durant les traitements thermiques (formation de « bulles » et de fissures). Ces défauts sont toutefois mineurs, moins de 1% de la surface de la couche est affecté et ceux-ci ne se développent pas davantage lors de traitements thermiques successifs si la température de la couche est maintenue sous environ 850°C. La diffraction des rayons X montre que la couche mince déposée par DAL sur un substrat de saphir à température ambiante est amorphe. La température de cristallisation de cette couche se situe entre 550 et 650°C, le système est alors dans la structure pérovskite et aucune autre phase n'a été mise en évidence. Aussi, les grains ne présentent pas d'orientation préférentielle dans la couche. L'imagerie MEB a permis de montrer la présence de cristallites et de fissures à la surface des couches. L'imagerie AFM, quant à elle, a fourni de

l'information sur la croissance des grains de même que sur les cristallites. Malgré les quelques imperfections précédentes, on considère ces couches comme idéales, du moins à 850°C et moins, pour les besoins de la caractérisation électrique.

CHAPITRE III

CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE

DES COUCHES MINCES DE $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

3.1 Introduction

Généralement, on souhaite que la conductivité électronique du LSM5 soit la plus élevée possible. Par exemple, ceci permet d'améliorer les performances des piles à combustible et d'augmenter le taux de transfert ionique des membranes à oxygène. Évidemment, ceci correspond aussi à une diminution importante des coûts liés à l'utilisation de tels dispositifs. Les applications envisagées pour les couches minces de LSM5 sont principalement basées sur le fait que ce matériau est un bon conducteur mixte. Puisque les températures d'opération des divers dispositifs couvrent une large plage, il est donc essentiel de bien connaître ses propriétés électriques en fonction de la température. Malgré l'intérêt technologique important à l'égard du LSM5, peu de travaux ont été rapportés sur ses propriétés électriques, que ce soit en volume^[3.1-3.4] ou en couches minces^[3.5].

Comme le LSM5 amorphe est isolant, alors qu'il est bon conducteur électrique lorsqu'il est cristallin, une étude de la recristallisation des couches est réalisée par des mesures de conductivité in-situ durant le recuit de films amorphes. Une telle étude est difficilement réalisable sur le matériau en volume, mais, puisque l'état d'équilibre électronique est rapidement atteint en couche mince, elle devient alors possible. Nous verrons que cette étude est essentielle parce que le comportement thermique de couches minces de LSM5 recuites dépend fortement des conditions de recuit.

La contribution de la conductivité ionique à la conductivité totale est reconnue pour être négligeable dans le LSM5 à cause du faible écart à la stœchiométrie dans les sous-réseaux anionique et cationiques dans les plages de températures et de pressions

partielles étudiées.^[3.6] Pour cette raison, la conductivité totale sera considérée comme étant purement électronique dans ce qui suit. Une partie des résultats et conclusions présentés dans ce chapitre a fait l'objet d'un article présenté dans le cadre d'une conférence de l'Electrochemical Society à Seattle en mai 1999.^[3.7]

3.2 Description des montages expérimentaux

3.2.1 Mesures de conductivité à haute température

La figure 3.1 montre un montage de type 4-pointes destiné à la mesure de la conductivité totale à haute température de couches minces déposées sur un substrat isolant. Les grandes difficultés à surmonter dans ce genre de mesures sont l'établissement de bons contacts électriques ponctuels et le maintien de leur positionnement adéquat en présence d'une expansion thermique différentielle des divers matériaux. À haute température, l'utilisation d'un montage 4-pointes traditionnel est difficile parce que les ressorts métalliques utilisés pour assurer les contacts perdent de leur élasticité. De façon à éviter ces problèmes, deux fils de platine servant à mesurer la différence de potentiel sont mis en contact avec la surface du film et deux autres, injectant le courant, sont placés sous le substrat. Ces derniers sont liés à la couche mince à l'aide d'une pâte de platine qui contourne le bord de l'échantillon. De façon à assurer un bon contact mécanique, l'échantillon est maintenu entre un long capillaire d'alumine et un autre, plus court, monté sur un pivot. Lorsqu'une petite pression est appliquée de l'extérieur sur l'échantillon à l'aide du long capillaire, à cause du pivot, le plus petit capillaire se positionne de façon à toujours maintenir les deux fils du dessous en contact avec l'échantillon. Ceci repose sur un tube d'alumine servant aussi d'entrée de gaz. Un système d'approvisionnement permet de contrôler la nature du gaz environnant et un bulleur placé à la sortie des gaz évite la contamination de l'atmosphère gazeuse par l'air du laboratoire tout en maintenant la pression à 1 atm. Le tout est placé

dans un four à recuit pouvant atteindre environ 1200°C et un thermocouple de type R placé tout près de l'échantillon permet de connaître sa température en tout temps.

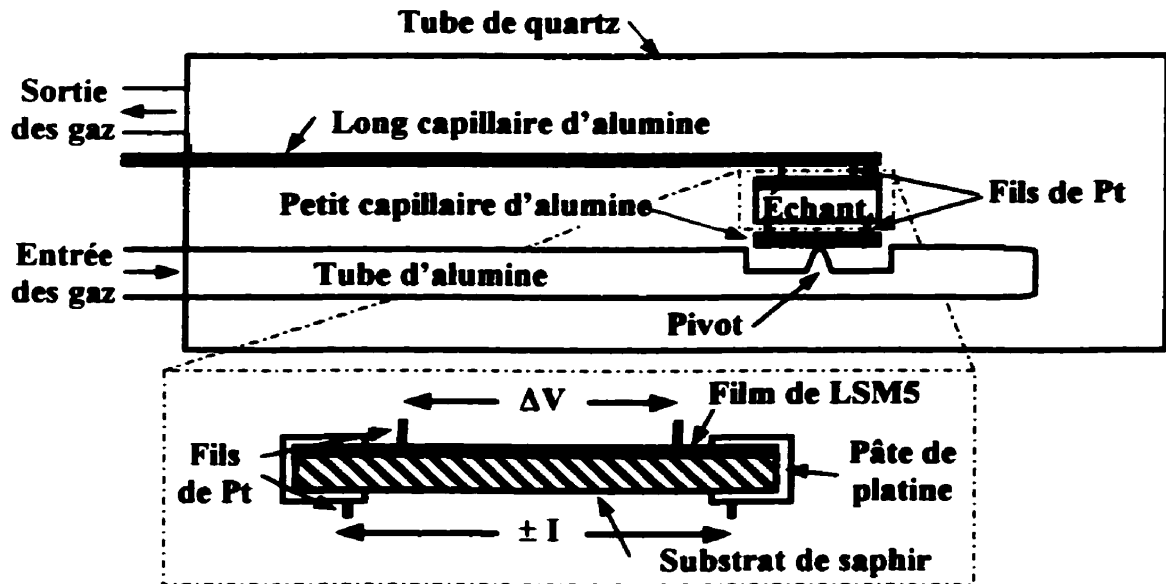


Figure 3.1 - Montage de conductivité de type 4-pointes conçu pour mesures à haute température.

Un deuxième montage de mesure de conductivité à haute température a aussi été utilisé dans ce travail. Ce dernier est de type 4-fils, c'est-à-dire que quatre fils sont reliés à deux contacts électriques sur le film. Comme dans le montage précédant, deux fils servent à injecter le courant et deux autres mesurent la différence de potentiel entre les électrodes. La figure 1.9 montre la configuration utilisée dans ce cas et une couche mince de LSM5 est déposée dans les conditions décrites à la §1.4 entre les deux électrodes. Des fils de platine sont torsadés à chacun des trous dans le but de créer un bon contact électrique avec les électrodes de platine tout en assurant un bon support mécanique. Pour améliorer le contact électrique, un peu de pâte de platine est appliqué sur chacun des contacts.

Par rapport à une mesure de résistance à deux fils, cette technique de mesure permet d'éliminer de la résistance totale mesurée, celle des fils et celle causée par le contact entre les fils et les électrodes. Contrairement à la mesure 4-pointes, celle-ci ne permet pas d'éliminer la résistance de contact entre les électrodes et la couche mince. Toutefois, il est possible de montrer, en comparant les mesures obtenues à l'aide des deux montages, que cette résistance est négligeable devant celle de la couche. Les principaux avantages qu'offre la technique 4-fils par rapport à l'autre sont qu'elle est pratiquement insensible à l'expansion thermique différentielle des matériaux et qu'elle n'utilise pas de pâte de platine pour contourner le bord de l'échantillon (celle-ci s'effrite après quelques cycles thermiques). Les résultats obtenus avec les deux montages sont à peu près identiques, mais parce que le montage 4-fils donne lieu à des mesures plus stables, les résultats discutés dans ce mémoire proviennent de ce montage.

3.2.2 Mesures de conductivité à basse température

Afin de mettre en évidence le fait que les porteurs de charges soient décrits par un mécanisme polaronique dans le LSM5, des mesures de conductivité à basse température s'avèrent nécessaires. Un autre montage de mesure de conductivité, décrit à la figure 3.2, est utilisé dans ce cas. Les échantillons caractérisés ici sont les mêmes que ceux décrits pour les mesures de conductivité haute température (figure 1.9). Ceux-ci sont collés sur un doigt froid à l'aide d'une pâte isolante électrique, mais conductrice thermique. La température attribuée à l'échantillon est celle du doigt froid. Avec ce montage, il est possible de faire des mesures de conductivité 4-fils sur une plage de température allant de 12 à environ 373 K (à l'aide d'un système de chauffage par effet Joule intégré dans le doigt froid).

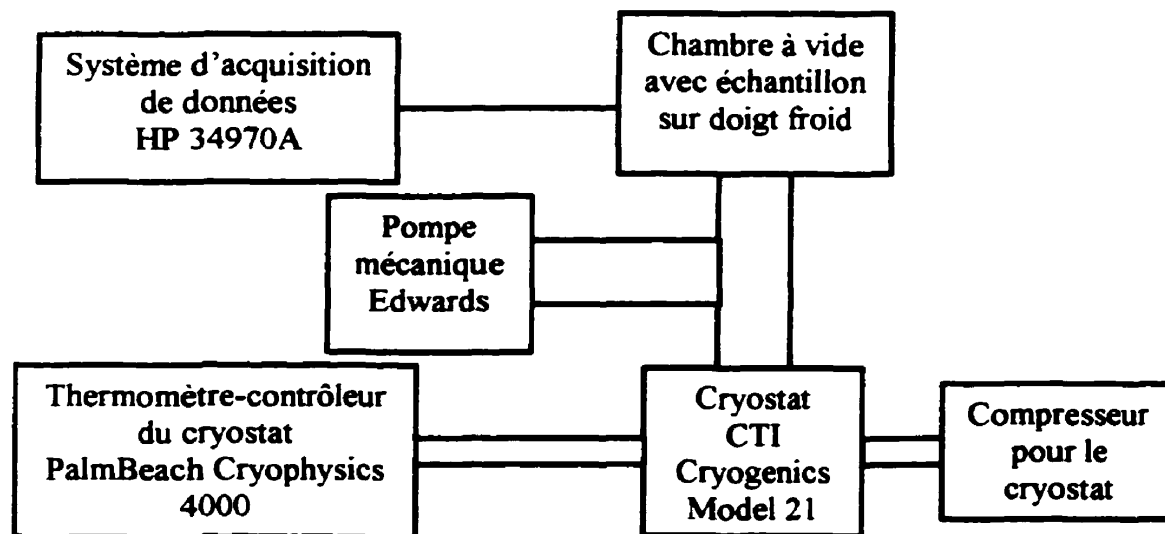


Figure 3.2 - Montage de conductivité de type 4-fils conçu pour mesures à basse température.

3.3 Caractérisation électrique durant le recuit

Puisque les couches minces sont amorphes après le dépôt, il convient de les recuire de façon à les rendre cristallines. Comme le LSM5 amorphe est isolant, alors qu'il est bon conducteur électrique lorsqu'il est cristallin, une étude de la recristallisation des couches est réalisée par des mesures de conductivité in-situ durant le recuit de films amorphes. Par la suite, l'influence des paramètres de recuit sur les propriétés électriques des couches minces est discutée. Aussi, ces paramètres seront optimisés afin d'obtenir des échantillons présentant une conductivité totale élevée tout en possédant les propriétés structurales désirées.

3.3.1 Mesures de la conductivité en fonction de la température durant le recuit

La figure 3.3 montre les mesures de conductivité exprimées en termes de $\log(\sigma)$ en fonction de la température durant le recuit d'une couche mince amorphe de LSM5. Pour des températures inférieures à 338°C, la résistance de la couche mince est trop

élevée pour être mesurée par notre système ($R > 120 \text{ M}\Omega$). Lorsque la conductivité devient mesurable, elle augmente lentement jusqu'à ce que la température atteigne environ 590°C . L'augmentation abrupte de conductivité à cette température est attribuée à la transition de phase d'une structure amorphe vers une structure pérovskite. Ceci est en accord avec l'observation par diffraction des rayons X d'une température de transition entre 550 et 650°C pour un recuit sous air (§2.3.3).

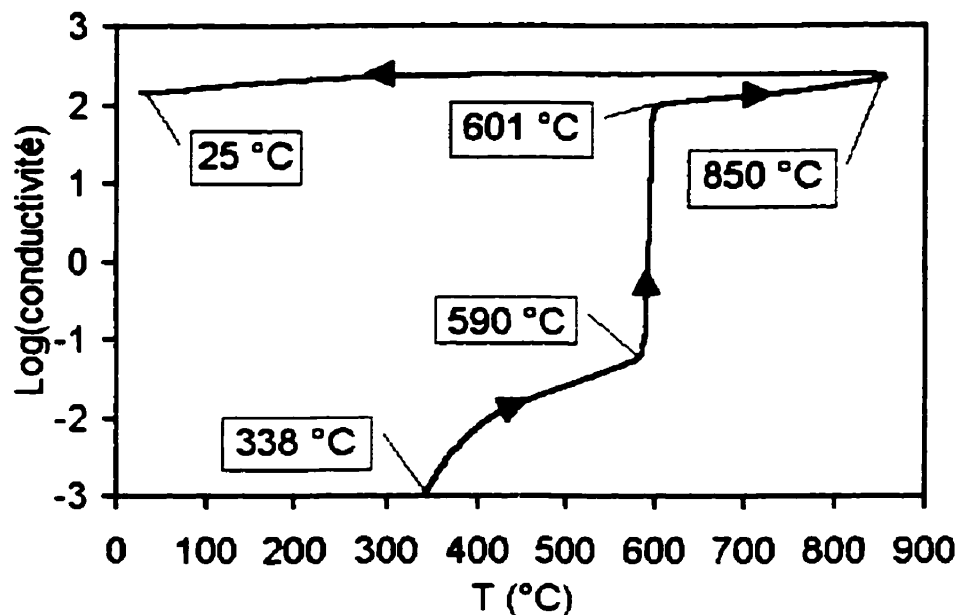


Figure 3.3 - Modification de la conductivité lors du premier recuit d'un film préparé à T_{ambiante} . Montée à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T_{\text{plateau}} = 850^\circ\text{C}$ et descente à $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Des mesures XRD et AFM réalisées sur des films recuits à différentes températures entre 600 et 850°C montrent une amélioration de la recristallisation des films avec la température de recuit. Les pics dans les spectres XRD sont plus intenses et plus étroits aux plus hautes températures de recuit (§2.3.3). Aussi, dans cette même plage de température, l'imagerie AFM montre une croissance des grains qui passent d'environ 80 nm à 600°C à environ 240 nm à 850°C (§2.3.5). Avec l'augmentation de la température, de plus en plus de régions de l'échantillon deviennent donc cristallines et

peuvent ainsi contribuer à la conductivité. Ceci, combiné à la variation thermique intrinsèque de la conductivité du LSM5, explique l'augmentation observée au-dessus de la température de transition à la figure 3.3.

Après le plateau en température, des mesures de conductivité sont prises en continu durant le refroidissement de l'échantillon jusqu'à la température de la pièce (descente à 5°C/min) tel que montré à la figure 3.3. Après le premier recuit à T_{plateau} , les courbes de conductivité de montée en température se superposent parfaitement à celle en descente. Ceci indique qu'aucun changement structural ou morphologique supplémentaire ne survient dans le film après la recristallisation de celui-ci. La superposition des courbes montre aussi qu'une vitesse de 5°C/min est satisfaisante pour nos essais tant en montée qu'en descente.

Des mesures de la conductivité en fonction de la température durant le recuit, semblables à celles présentées à la figure 3.3, ont été effectuées sur six échantillons. Le tableau 3.1 résume les conditions expérimentales, de même que des paramètres mesurés décrivant la recristallisation et les propriétés électriques pour ces essais. Quatre paramètres fixent les conditions expérimentales : la pression partielle d'oxygène p_{O_2} , la vitesse initiale de montée en température dT/dt_{ini} , la température du plateau T_{plateau} et la durée de ce plateau t_{plateau} . Pour les paramètres mesurés, $T_{\text{transition}}$ représente la plage de température où la conductivité augmente abruptement à cause de la transition de la structure amorphe vers la structure pérovskite. Le paramètre σ_{max} correspond à la conductivité maximum atteinte lors du refroidissement de l'échantillon. La conductivité des échantillons a été enregistrée durant le plateau de température et $\Delta\sigma_{\text{plateau}}$ est la différence de conductivité entre le début et la fin du plateau. En complément à un premier recuit à 850°C, les échantillons 2, 3 et 4 ont subi des traitements thermiques supplémentaires. Les conditions expérimentales et les paramètres mesurés sont aussi présentés dans ces cas au tableau 3.1.

Tableau 3.1 - Conditions expérimentales et paramètres mesurés pour six échantillons.

Essais	Conditions expérimentales				Paramètres mesurés		
	pO ₂ (%)	dT/dt _{init} (°C/min)	T _{plateau} (°C)	t _{plateau} (h)	T _{transition} (°C)	σ _{max} (S/cm)	Δσ _{plateau} (S/cm)
1-1	21	5	950	0.5	693-725 •	149,6	-28
2-1	21	5	850	0.5	601-625	207,5	+38
2-2	21	-	850	12	-	226,9	+10
3-1	21	1	850	1	590-601	248,0	+22
3-2	21	-	865	12	-	251,9	0
3-3	21	-	885	12	-	231,3	-12
4-1	100	1	850	12	612-631	168,1	+25
4-2	21	-	850	12	-	188,6	+18
4-3	100	-	850	12	-	170,0	-17
5-1	azote	1	850	1	446-661	136,3	+3
6-1	21	0,1	850	1	556-578	157,4	+1

• Contrairement aux autres échantillons, celui-ci n'a pas été préchauffé durant 30 min à 250°C afin d'évaporer les solvants de la pâte de platine. Ceci explique probablement la valeur élevée de T_{transition}.

3.3.2 Influence des paramètres de recuit sur les propriétés électriques

Le but de cette section est de déterminer l'effet des divers paramètres de recuit sur les couches minces de LSM5 afin d'atteindre une conductivité aussi élevée que possible en fonction de la température. Quatre paramètres sont étudiés : la vitesse de montée en température, la pression partielle d'oxygène, la température de plateau et la durée du plateau.

3.3.2.1 Montée en température

Intuitivement, la rampe de température idéale devrait être la plus lente possible afin de laisser suffisamment de temps aux espèces chimiques pour diffuser vers leur position d'équilibre. En pratique, on souhaite que le temps nécessaire pour effectuer la montée demeure suffisamment court. Il faut donc trouver une vitesse intermédiaire de montée en température qui assure une bonne recristallisation en un temps suffisamment court.

Trois montées en température sont étudiées (0,1, 1, et 5°C/min) en conservant les autres paramètres de recuit constants. En comparant les essais 2-1 et 3-1, on observe que la rampe de 5°C/min est légèrement trop rapide par rapport à celle de 1°C/min. En effet, $T_{\text{transition}}$ est retardée d'une dizaine de degrés lors de l'essai à 5°C/min. Ceci est probablement dû au fait que la diffusion des espèces chimiques vers leur position d'équilibre est plus lente que la rampe imposée. Après recristallisation, les propriétés électriques de l'échantillon recuit à 1°C/min sont supérieures à l'autre. Par exemple, ce dernier possède une conductivité maximum environ 20% plus grande.

L'essai 6-1 montre l'effet d'une montée à 0,1°C/min. Pour cette rampe, la transition amorphe-pérovskite est observée à plus basse température, 556°C, par rapport à 590°C pour la rampe à 1°C/min. Ce résultat laisse croire que la montée à 1°C/min est trop abrupte. Toutefois, les paramètres mesurés montrent que la couche recuite avec la montée très lente ne présente pas une conductivité aussi élevée que celle recuite avec la montée à 1°C/min. Ce résultat est difficilement explicable, mais semble montrer qu'il est inutile de faire une montée dix fois plus lente pour faire recristalliser la couche et que la montée à 1°C/min est un bon compromis entre la recristallisation et le temps nécessaire pour faire le recuit. Une fois la recristallisation complétée, une vitesse de 5°C/min s'avère entièrement satisfaisante puisque l'équilibre électronique est rapidement atteint en couche mince, ce qui n'est pas le cas en volume.

3.3.2.2 Pression partielle d'oxygène

En comparant les essais 3-1, 4-1 et 5-1 (tableau 3.1 et figure 3.4) faits sur des échantillons recuits dans les mêmes conditions sauf pour la pression partielle d'oxygène (respectivement dans l'air, dans l'oxygène pur et dans l'azote), on constate que la pression partielle d'oxygène de recuit a une influence importante sur la recristallisation des couches minces de LSM5. Lors du frittage des composés de type LSMx, la chimie des défauts cristallins joue un rôle prédominant. On suppose que les phénomènes de transport chimique qui déterminent le comportement de ces céramiques lors du frittage, sont fortement dépendants de la teneur en Mn^{4+} . Par exemple, les résultats d'une étude antérieure^[3.8] montrent que la diminution de la teneur en Mn^{4+} facilite le frittage du LSM2.

En observant la figure 3.4, on constate que plus la pression partielle d'oxygène durant le recuit est élevée, plus la recristallisation survient à une température élevée. Le recuit sous oxygène retarde la température de transition d'une vingtaine de degrés par rapport à celui sous air. On constate aussi que le premier stade du recuit, au dessous d'environ 440°C, est favorisé par un recuit sous air ou oxygène. Le recuit sous azote favorise la recristallisation à basse température, mais conduit à des films avec une faible conductivité électrique. Une explication possible pour la recristallisation accrue à basse température dans l'azote pourrait résider dans le fait qu'une faible pression partielle d'oxygène favorise la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau. Il est fort probable que la présence de ces lacunes facilite la diffusion des autres atomes vers leur position d'équilibre ce qui conduit à une recristallisation accrue.

Puisque les couches présentant les conductivités les plus élevées ont été obtenues dans l'air, il doit donc exister une pression partielle d'oxygène optimale, entre celle de l'oxygène pur et celle de l'azote ($p_{O_2} \sim 10^{-8}$ atm), qui favorise la recristallisation du LSM5, celle-ci n'a toutefois pas été mise en évidence.

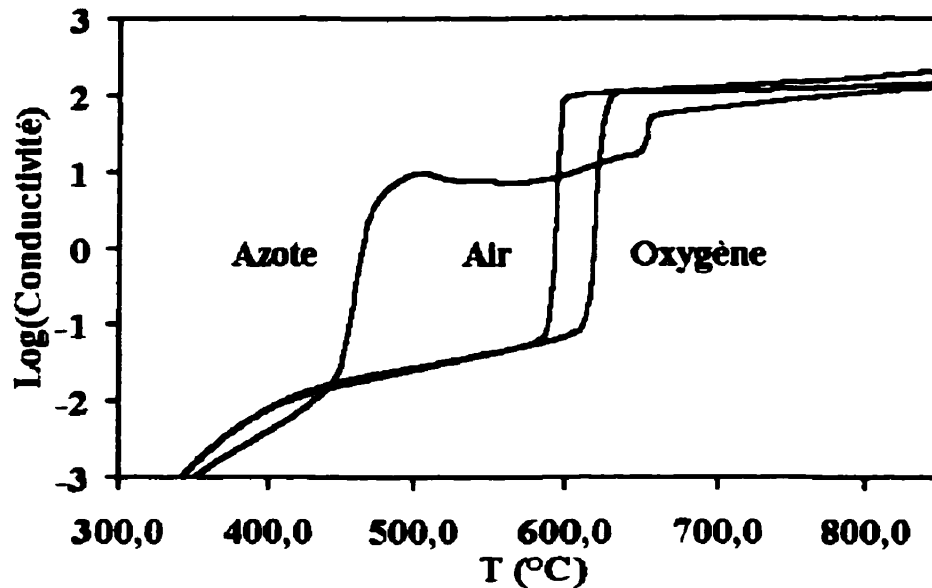


Figure 3.4 - Superposition des courbes de recristallisation dans l'oxygène (essai 4-1), l'air (essai 3-1) et l'azote (essai 5-1). Montée à 1°C/min.

3.3.2.3 Température de plateau

La température de plateau joue un rôle important pour la recristallisation des couches minces de LSM5. La recherche de la température de plateau optimale a d'abord été guidée par des mesures XRD faites sur des essais de recuit préliminaires (§2.3.3). Celles-ci avaient montré que jusqu'à environ 950°C l'intensité des pics de diffraction augmentait et que la largeur à mi-hauteur ne cessait de diminuer jusqu'à 1050°C. Tous les phénomènes liés à l'augmentation de l'ordre cristallin dans les couches (recristallisation, croissance des grains, etc.) ne sont donc pas complétés aux températures de plateau étudiées.

En l'absence de toute dégradation chimique à l'interface LSM5-saphir, on pourrait donc croire que la température de plateau idéale est la plus élevée possible, probablement de l'ordre de celle utilisée pour le frittage de la cible de LSM5, i.e. 1450°C (voir §1.4.1). Toutefois, à cause de l'écart entre les coefficients d'expansion

thermique du LSM5 et du saphir ($CET_{\text{LSM5}} = 13,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $CET_{\text{saphir}} = 7,7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), de l'énergie élastique est accumulée dans le film lorsque l'échantillon est chauffé. Il existe donc une température critique, T_{critique} , au-delà de laquelle l'amélioration des propriétés électriques obtenue par une meilleure recristallisation de la couche n'arrive plus à compenser l'effet des défauts physiques. Cette température critique correspond donc à l'optimisation des propriétés de transport.

Au-dessus de 700°C , les couches minces fraîchement recuites peuvent dissiper une partie de l'énergie élastique accumulée par la création de défauts physiques. Des défauts tels que des délaminations partielles, des fissures et des soulèvements du film peuvent être observés par MEB ainsi que par microscopie optique sur un certain nombre d'échantillons (§2.3.2 et §2.2.4). Ceux-ci sont apparemment limités à moins de 1% de la surface totale du film pour une température inférieure à T_{critique} . De plus, ces défauts ne semblent pas se propager davantage lorsque l'échantillon est reporté à la même température après le premier traitement thermique. L'effet principal attendu lorsque ces défauts sont présents devrait être une réduction apparente de la conductivité totale de la couche. Lorsque la température dépasse T_{critique} , des défauts physiques surviennent alors de façon répétitive. En examinant les recuits successifs effectués sur l'échantillon 3 et en comparant les essais 1-1 et 2-1, il est possible de déterminer que cette température critique est située entre 850 et 885°C .

En fonction de la précédente discussion, il est fort probable qu'un dépôt de LSM5 sur un substrat comme le LaTiO_3 ou la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ), qui présentent un meilleur accord d'expansion thermique avec le LSM5, permette d'élever T_{critique} , ce qui devrait offrir la possibilité de faire un recuit à plus haute température sans engendrer de défauts physiques. Dans ce cas, la recristallisation des couches de LSM5 serait plus complète et il est possible que leurs propriétés électriques soient plus près de celles en volume. Ce point sera discuté à la §5.3.2. Il reste encore à confirmer si la dégradation des propriétés électriques à haute température peut être liée à d'autres

phénomènes, tels que le facettage, la formation de cristallites en surface ou la dégradation chimique à l'interface LSM5/substrat au-dessus de T_{critique} .

3.3.2.4 Durée du plateau

Le temps durant lequel la température est maintenue, t_{plateau} , a aussi un certain effet sur la recristallisation des couches minces de LSM5. Le temps de plateau optimal dépend des autres paramètres de recuit et tout particulièrement de la température de plateau. La figure 3.5 montre la variation de conductivité en fonction du temps et de T_{plateau} pour quatre essais sur échantillons distincts. Lorsque T_{plateau} est inférieure à T_{critique} (Fig. 3.5a), la conductivité est améliorée durant le plateau. Si le plateau est fait dans l'air, le temps nécessaire pour obtenir une conductivité constante est d'environ une heure et est à peu près le même entre 700°C et T_{critique} . Le même plateau effectué dans l'oxygène pur augmente aussi la conductivité, mais la stabilisation de la conductivité requiert un temps plus long, plus de 12 heures. Même après 12 heures, la conductivité continue d'augmenter lentement.

Lorsque T_{plateau} est supérieure à T_{critique} (figures 3.5c et 3.5d), la conductivité décroît durant le plateau. Par exemple, pour l'essai 1-1 recuit à 950°C, la réduction de la conductivité durant le plateau de trente minutes est de $\Delta\sigma_{\text{plateau}} = -28 \text{ S/cm}$. Cette réduction de conductivité est attribuée à la génération de défauts physiques dans la couche. Un second recuit (figure 3.5b), à une température de 865°C légèrement supérieure à T_{critique} , n'a que peu d'effet sur la conductivité. Ceci signifie qu'on se situe encore au voisinage immédiat de celle-ci. Tel n'est plus le cas cependant à 885°C (figure 3.5c).

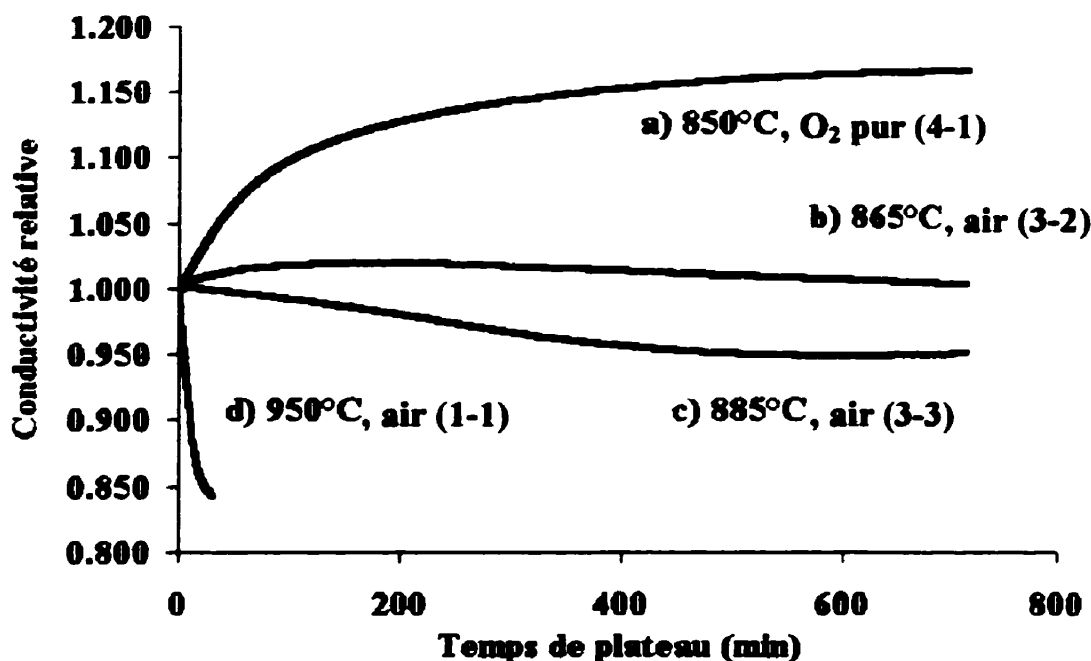


Figure 3.5 - Évolution de la conductivité d'une couche mince de LSM5 durant le plateau. a) Essai 4-1 dans O₂ pur avec T_{plateau} à 850°C. b) Essai 3-2 avec T_{plateau} à 865°C (tout près de T_{critique}). c) Essai 3-3 avec T_{plateau} à 885°C. d) Essai 1-1 avec T_{plateau} à 950°C.

En résumé, pour le recuit de couches minces de LSM5, une durée de plateau excédant une heure n'est pas nécessaire lorsque le recuit est fait à une température légèrement en dessous de T_{critique} , dans l'air et avec une montée en température suffisamment lente. Pour les substrats de saphir de la présente étude, l'optimisation des paramètres conduit à: une montée de 1°C/min, un plateau à environ 860°C, un temps de plateau inférieur à une heure et l'utilisation d'une atmosphère d'air.

3.4 Comportement thermique de la conductivité des couches de LSM5 recuites

Dans cette section, on présente différentes mesures effectuées sur des couches minces recuites. Premièrement, l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de couches recuites est discutée. Deuxièmement, on verra que la

conductivité des films recristallisés est fortement dépendante des conditions de recuit. Troisièmement, il sera montré que le comportement de la conductivité du LSM5 est très différent en volume et en couche mince. Enfin, des mesures de conductivité à basse température sur un film de LSM5 recuit seront présentées.

3.4.1 Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité des couches recuites

Il est intéressant de discuter de l'influence de la pression d'oxygène dans les couches minces de LSM5 bien cristallisées, de la composition recherchée et sans défauts majeurs. Afin d'observer la dépendance à la pression partielle d'oxygène de la conductivité des couches de LSM5 recuites, la conductivité a été mesurée en fonction de la température sous différentes pressions partielles d'oxygène. La figure 3.6 montre la conductivité en fonction de la température, pour l'échantillon 3 après un premier recuit à 850°C, pour trois essais sous différentes pressions partielles d'oxygène (0,01, 0,21 et 1,0 atm). Les trois droites obtenues étant superposées, la conductivité n'est pas fonction de la pression partielle d'oxygène entre 0,01 et 1,0 atm.

Ces résultats semblent en contradiction avec les $\Delta\sigma_{\text{plateau}}$ (tableau 3.1) obtenus pour les essais 4-1, 4-2 et 4-3 à 850°C, lors de recuit à différentes pressions partielles d'oxygène. Contrairement aux essais 4-x qui avaient pour but d'évaluer l'effet de la pression partielle d'oxygène sur la recristallisation des couches minces, les mesures discutées dans cette section avaient pour but de mettre en évidence l'effet de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité de couches déjà recuites. Pour cette raison, dans les mesures sur l'échantillon 3, un temps de plateau beaucoup plus court a été utilisé, seulement une demi-heure par rapport à 12 heures pour les essais 4-x. Ce plateau n'est donc pas suffisamment long pour faire varier sensiblement la conductivité du film.

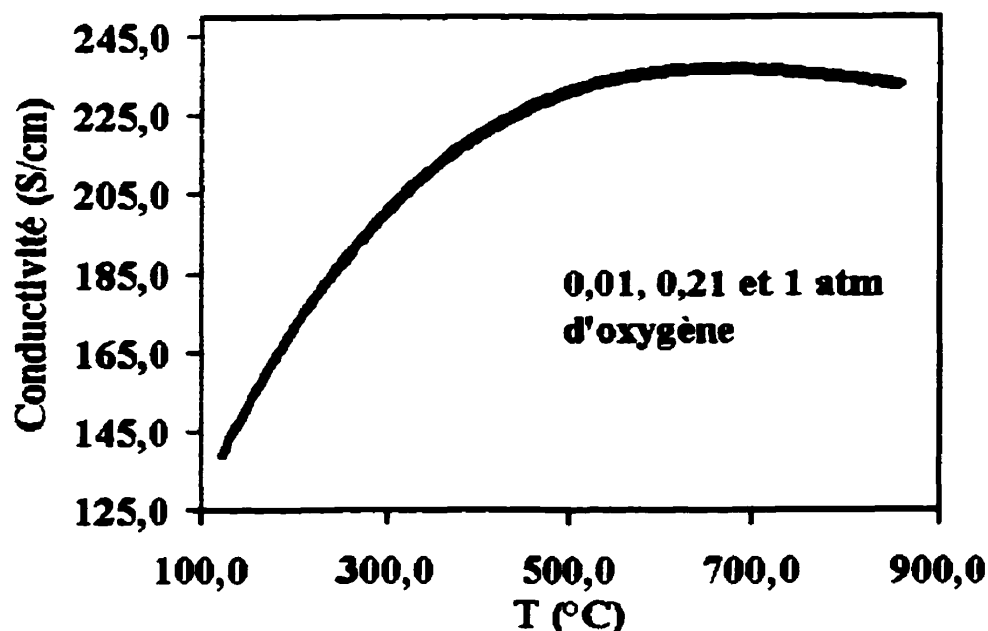


Figure 3.6 - Mesures de la conductivité en fonction de la température pour une couche mince de LSM5 sous différentes pressions partielles d'oxygène ($P_{O_2} = 0,01, 0,21$ et $1,0$ atm). Les trois courbes se superposent.

3.4.2 Effet des conditions de recuit sur la conductivité de couches de LSM5 recuites

Comme montré à la section 3.3, la conductivité des couches minces de LSM5 dépend fortement des conditions de recuit. À la figure 3.7, nous avons mis en parallèle le comportement thermique de la conductivité de quatre couches préparées dans les mêmes conditions de dépôt (tableau 1.1), mais ayant subi différents recuits. On observe que la conductivité croît avec la température pour atteindre un maximum, σ_{\max} , et qu'elle redescend par la suite. La température au maximum de conductivité pour chaque courbe est indiquée sur la figure. Souvent, lorsqu'on observe ce type de comportement, il est possible de l'attribuer à un changement de structure cristalline. Toutefois, dans le cas présent, aucune modification cristalline ne survient dans cette région de température (voir figure 1.2).

Un autre point à souligner est le fait que la température à laquelle la conductivité maximum est observée, augmente lorsque la conductivité de la couche diminue. Dans le cas où la variation dans le comportement de la conductivité avec la température pourrait être attribuée à un changement de phase cristalline, σ_{\max} devrait se trouver toujours autour de la même température. Le résultat obtenu ne peut donc pas être expliqué par ce genre de raisonnement.

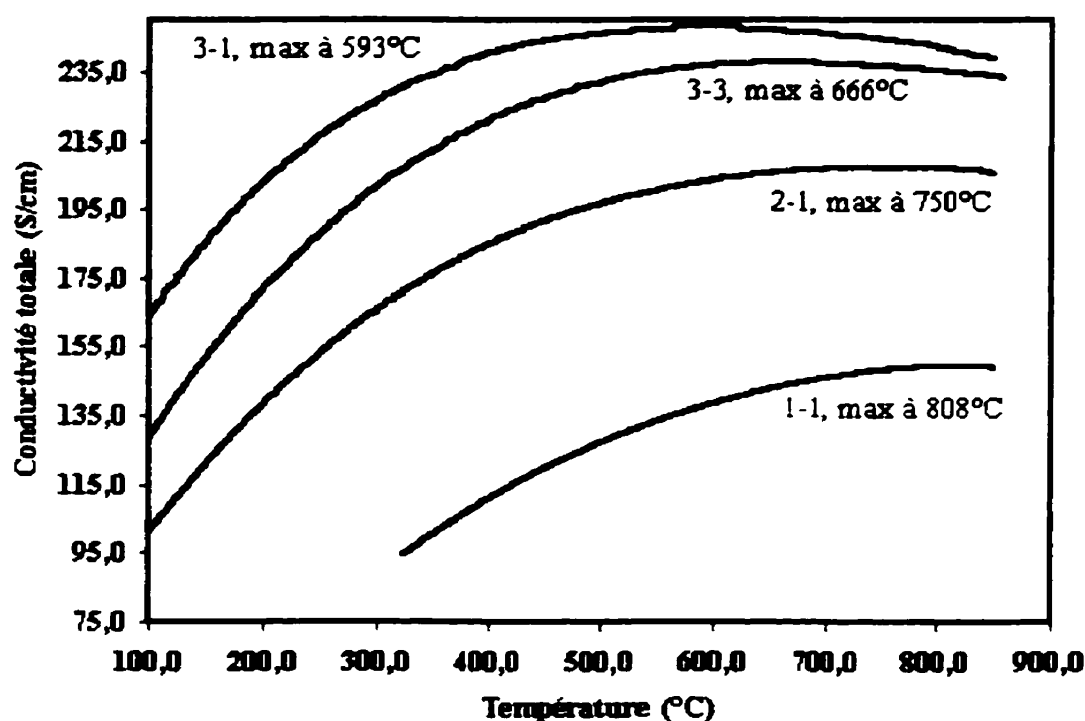


Figure 3.7 - Conductivité en fonction de la température pour des couches minces de LSM5 recuites sous différentes conditions.

3.4.3 Comparaison entre les mesures en couche mince et en volume

L'analyse du comportement de la conductivité en fonction de la température devient encore plus difficile lorsque des mesures effectuées en volume (mesures IREQ) et en couches minces sont comparées (figure 3.8). Les données pour couche mince sont celles de l'échantillon avec la conductivité la plus élevée de la figure 3.7 (3-1). En effet,

les deux comportements semblent être complètement à l'opposé l'un de l'autre : la conductivité décroît avec la température pour les mesures en volume, révélant un comportement métallique, alors que le contraire se produit en couche mince, signe que celui-ci est plutôt de type semi-conducteur. Étant donné que la caractérisation des couches indique que celles-ci présentent les caractéristiques recherchées, tout semble indiquer que la réduction de l'épaisseur du LSM5 change complètement son mécanisme de transport électronique, ce qui est assez inhabituel. Le transport par petits polarons pourrait expliquer ce type de comportement, mais pour s'assurer que c'est bien ce mécanisme qui décrit le transport électronique dans le LSM5, des mesures de conductivité à basse température doivent être effectuées.

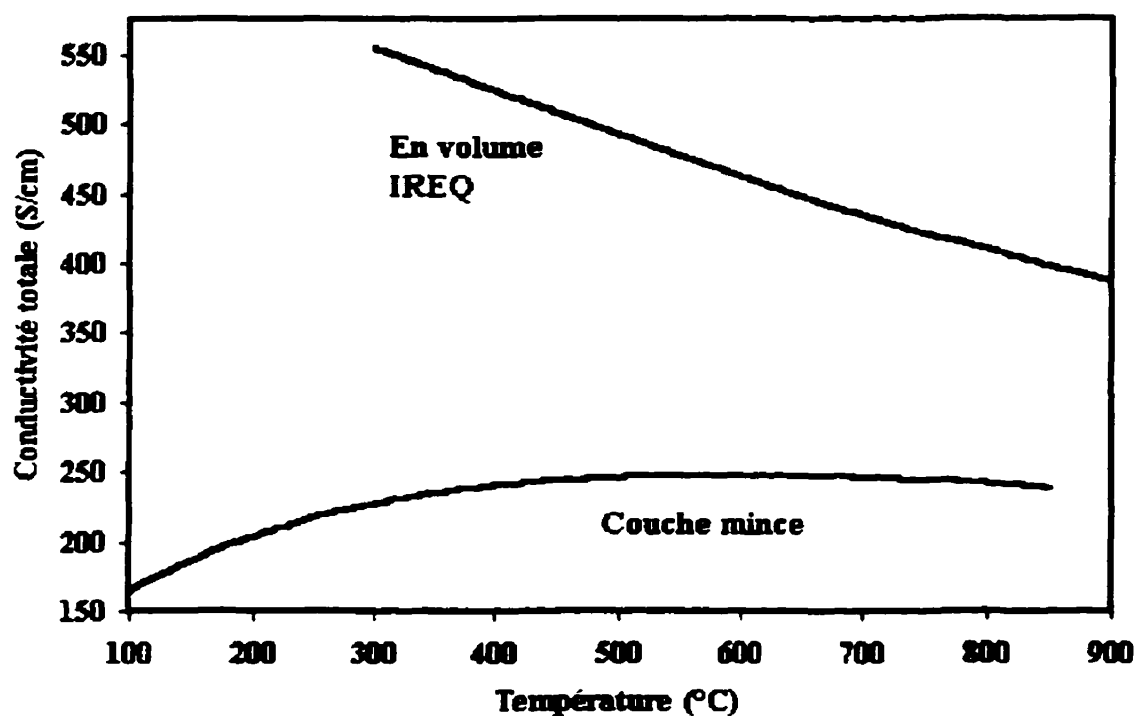


Figure 3.8 - Comparaison des mesures de conductivité en couche mince et en volume exprimées directement en fonction de la température.

3.4.4 Mesures de conductivité à basse température sur couche mince recuite

À l'aide du montage décrit à la section 3.2.2, la conductivité d'une couche mince de LSM5 a été mesurée à basse température. La figure 3.9 présente la conductivité du film entre 12 et 300 K. Lorsque ces mesures sont juxtaposées aux mesures de conductivité à haute température (figure 3.10), le comportement observé est, à première vue, assez surprenant. La conductivité décroît avec T croissant lorsque la température est très basse et elle se remet à augmenter avec T à plus haute température. Puisqu'un tel comportement est uniquement prédit par le modèle polaronique (voir §4.5.3), on en déduit que le transport se fait effectivement par ce mécanisme dans le LSM5. Les mesures de conductivité à basse température sont étudiées plus en détails à la §5.5.

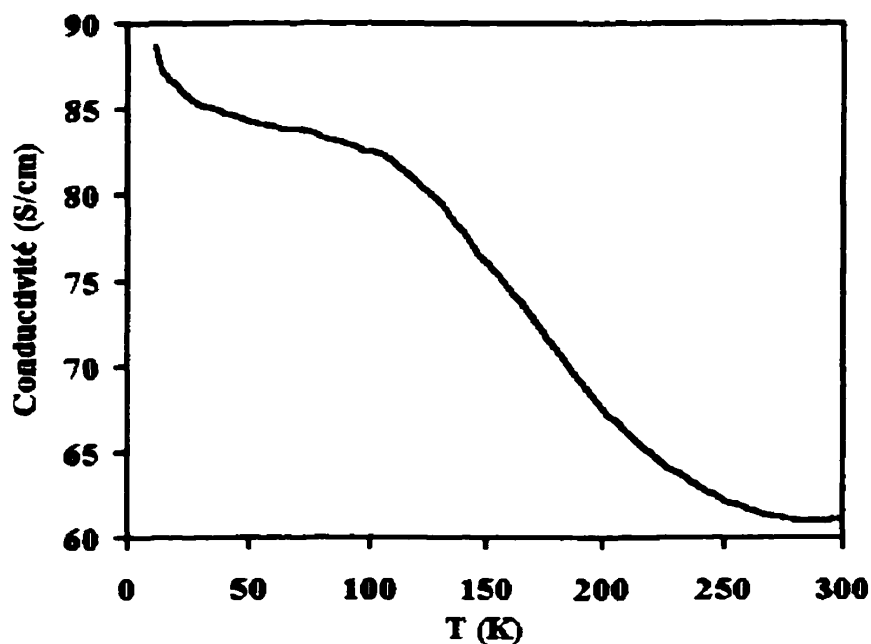


Figure 3.9 - Comportement de la conductivité d'une couche mince de LSM5 à basse température entre 12 et 300 K.

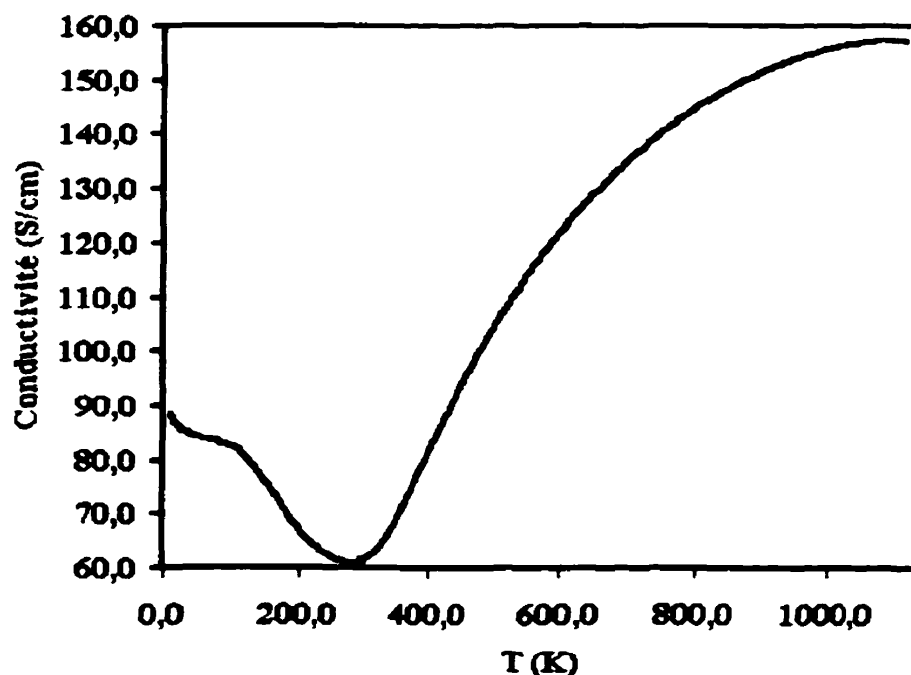


Figure 3.10 - Comportement de la conductivité d'une couche mince de LSM5 entre -260 et 850°C .

On constate donc que le comportement de la conductivité avec la température est particulier dans le LSM5 et qu'il varie fortement en fonction des conditions de recuit pour les couches minces. Pour cette raison, une étude approfondie du transport électronique dans les couches minces de LSM5 devra être réalisée. Cette étude fera l'objet du chapitre V. Dans le prochain chapitre, on présente les bases nécessaires à la compréhension du mécanisme de transport dans le LSM5, le transport par petits polarons.

CHAPITRE IV

TRANSPORT PAR PETITS POLARONS DANS LES MATÉRIAUX À FAIBLE MOBILITÉ

4.1 Introduction

On montrera plus tard dans ce mémoire que les mesures de conductivité totale en fonction de la température effectuées sur le LSM5 peuvent être décrites par un mécanisme de transport par petits polarons. Il existe très peu d'ouvrages traitant du transport polaronique et la majorité présente le sujet de façon plutôt superficielle.^[4.1-4.6] Afin de saisir certaines subtilités de la théorie, le lecteur doit donc inévitablement se référer à de nombreuses publications scientifiques qui ne fournissent bien souvent que des brides d'informations sans vraiment faire le lien entre elles. De plus, le formalisme dans lequel est traitée la théorie varie d'un auteur à l'autre, ce qui complique la compréhension.

Dans ce chapitre sont synthétisées les notions essentielles à la compréhension de ce mécanisme de transport électronique. D'abord, un bref survol des différentes approches expérimentales utilisées dans l'étude du transport électronique est présenté. Ensuite, le transport électronique par un mécanisme polaronique est discuté. Cette discussion débute par une approche classique du problème et est suivi par la présentation du modèle semi-classique d'Holstein.^[4.7] Sur la base de ce modèle, le comportement de la conductivité en fonction de la température de même que la distinction entre les différents modes de transport polaronique sont discutés. Finalement, l'approche utilisée par Austin et Mott^[4.8] pour décrire le transport dans le régime des très basses températures est étudiée.

La mobilité des porteurs de charges en fonction de la température, $\mu(T)$, est sans doute une des plus grandes sources d'information pour l'étude des propriétés de

transport électriques d'un matériau. Encore aujourd'hui, une grande partie des connaissances sur les processus de transport repose sur l'analyse des mesures de mobilité dans le cadre des modèles et mécanismes proposés. La discussion qui suit concerne particulièrement les matériaux présentant une faible mobilité (environ $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ jusqu'à plusieurs ordres de grandeur sous cette valeur). Le principe d'incertitude d'Heisenberg impose une division fondamentale dans cette plage. En effet, si le matériau possède une mobilité supérieure à $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, il devient généralement possible de traiter la conduction électronique dans le formalisme de la théorie des bandes. Dans ce cas, les électrons et les trous sont décrits en termes de fonctions de Bloch, donc de façon complètement délocalisée. À l'occasion, une interaction porteur-phonon vient diminuer le temps de vie des états de Bloch, mais cette interaction est traitée comme une perturbation.

Lorsque la valeur de la mobilité passe sous $0,1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, le traitement du transport dans le formalisme de la théorie des bandes n'est plus suffisant. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser une théorie de transport généralisée où l'interaction porteur-phonon n'est plus traitée seulement comme une perturbation mais plutôt comme l'interaction principale de laquelle découle les propriétés de transport. De plus, celle-ci doit être en mesure de décrire l'augmentation de la localisation du porteur. La localisation et l'interaction porteur-phonon sont donc les ingrédients principaux pour une théorie de transport dans les matériaux à basse mobilité.^[4,9]

4.2 L'approche expérimentale

Lors d'une étude du transport électronique dans un matériau semi-conducteur courant comme le germanium ou le silicium cristallin, il est de pratique courante d'utiliser une combinaison de mesures de conductivité et d'effet Hall. Par contre, lorsque de telles études doivent être réalisées sur des matériaux à faible mobilité, comme c'est le cas pour le LSM5, cette approche ne permet pas de tirer autant d'informations.

Par exemple, l'interprétation de mesures d'effet Hall réalisées sur des matériaux possédant des mobilités inférieures à $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ est problématique.^[4.10, 4.11]

D'un autre côté, la mobilité de dérive fournit une mesure physique directe des propriétés de transport qui s'applique particulièrement bien dans les matériaux combinant une forte résistance et une faible mobilité. Le principe en est fort simple : un excès de porteurs est généré dans une portion très localisée de l'échantillon, un champ électrique est appliqué et le temps de transit de cet excès de charges est mesuré entre deux points. Même si cette technique paraît simple en principe, elle peut se compliquer par des effets de piégeage de porteurs et des problèmes liés à la mesure du temps de transit limitant ainsi la portée d'une telle technique.^[4.12]

Plus récemment, une technique d'analyse de la conductivité basée sur l'utilisation d'un laser pulsé (avec des impulsions de l'ordre de 100 femtosecondes) a permis de tirer une grande quantité d'informations sur le transport électronique dans ces matériaux. Si une excitation des charges ou des spins électroniques est provoquée par photoexcitation pulsée et que le changement de conductance est enregistré, il est possible d'obtenir des renseignements sur l'interaction entre les spins, les charges et le réseau, de même que sur les processus de relaxation des états hors équilibre. Cette technique a d'ailleurs été récemment utilisée avec succès pour le $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, une céramique semblable au LSM5 qui présente une magnétorésistance colossale à basse température.^[4.13]

La combinaison de mesures de conductivité totale et du pouvoir thermoélectrique représente aussi une approche expérimentale utile et ce, tout particulièrement dans le cas de matériaux à faible mobilité.^[4.11, 4.14, 4.15] Même si les mesures du pouvoir thermoélectrique peuvent être problématiques dans des matériaux à résistance élevée^[4.16], l'interprétation des données expérimentales est beaucoup plus directe qu'elle ne le serait pour des mesures d'effet Hall dans ces matériaux. Par exemple, il est

possible de montrer que la pente du graphique du pouvoir thermoélectrique en fonction de l'inverse de la température est proportionnelle à l'énergie d'activation obtenue par une mesure de la conductivité totale sur une même plage de température.

Dans ce travail, une combinaison de mesures de conductivité totale à haute et à basse température sera utilisée pour l'étude du transport électronique du LSM5. Puisque les mécanismes de conduction électronique sont très différents dans ces deux plages de température, il est possible d'utiliser des paramètres physiques déterminés à haute température pour en évaluer d'autres à basse température et vice-versa. Ceci fait l'objet du chapitre V.

4.3 Le polaron : quasi-particule

Les électrons, les trous ou même les excitons délocalisés dans un réseau cristallin peuvent être piégés dans des puits de potentiel créés par la distorsion du cristal si l'interaction particule-réseau est suffisamment forte. Dans le cas où la réduction de l'énergie du porteur causée par le piégeage excéderait l'énergie élastique nécessaire pour produire le puits de potentiel, le piégeage pourrait être énergiquement avantageux en comparaison avec un état de Bloch. Puisque c'est l'interaction porteur-réseau qui crée le puits de potentiel, c.-à-d. que la particule crée elle-même le piège, on parle « d'auto-piégeage » ou « d'auto-localisation » du porteur. La quasi-particule formée par le porteur et la distorsion locale du cristal s'appelle un « polaron ».^[4.17]

La figure 4.1.a présente de façon schématique un polaron dans une maille cristalline de structure pérovskite. Ici, le porteur, un électron, est localisé sur un site B de la maille cristalline. Comme le site B possède comme plus proche voisin un octaèdre d'anions d'oxygène chargé deux fois, la répulsion coulombienne causée par l'électron en B repoussera les anions dans la direction des liaisons B-O. On fait ici l'hypothèse que l'interaction avec les voisins secondaires du site B est négligeable. Le réseau se trouve

donc localement déformé, le puits de potentiel se crée et le porteur est auto-piégé. La figure 4.1b montre le déplacement des anions selon les liens B-O. Ces derniers sont modélisés par des ressorts. C'est à partir de ce genre de modélisation simple qu'est développé tout le formalisme entourant le transport polaronique.^[4.18]

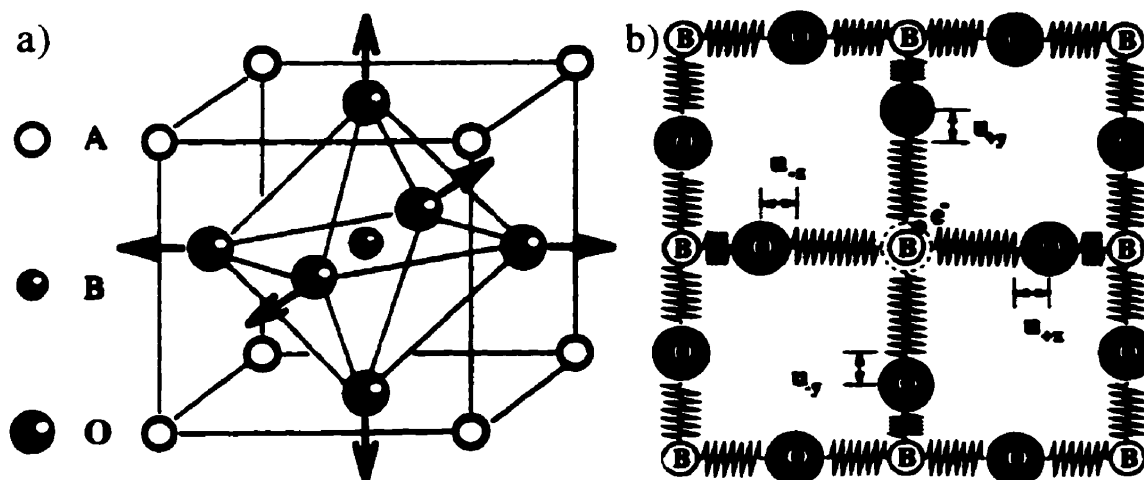


Figure 4.1.a - Déformation de la maille pérovskite causée par un électron localisé au centre de la maille. 4.1.b Modélisation bidimensionnelle de la distorsion du réseau. Les u_i sont les déplacements relatifs des ions oxygène.^[4.18]

4.4 Approche classique du problème

Pour bien comprendre la création d'un puits de potentiel par le porteur et les concepts de base entourant le transport polaronique, il est utile d'aborder le problème classiquement.^[4.2] D'abord, une description simple du polaron dans un cristal élémentaire est donnée. Ensuite, le cas des cristaux ioniques est traité.

Polaron dans un cristal élémentaire

Considérons le cas idéalisé d'un trou partagé entre deux atomes dans une structure cubique simple d'atomes de gaz rare. Ces deux atomes vont s'attirer mutuellement réduisant ainsi leur énergie. La figure 4.2 présente l'énergie du système en fonction du déplacement relatif des deux atomes, q . L'énergie élastique emmagasinée dans les deux atomes est Aq^2 (A est une constante). Ce déplacement produit, pour le trou, un puits de potentiel ayant une largeur de l'ordre de la distance interatomique, a , et une profondeur $H=Bq$, où B est une constante. Par rapport à son niveau de base, l'énergie du trou correspond à la profondeur du puits. L'énergie totale de la distorsion et du trou est donc $E_{\alpha} = Aq^2 - Bq$. La valeur minimum de l'énergie totale est trouvée en minimisant E_{α} par rapport à q :

$$dE_{\alpha}/dq = 0 \rightarrow q = B/2A = q_0 \quad [4.1]$$

$$E_{\alpha}(q_0) = Aq_0^2 - Bq_0 = -Aq_0^2 = -W_p$$

Cette énergie minimum, W_p , est par définition l'énergie du polaron.

À l'aide de la mécanique quantique, il est possible de montrer qu'il existe un état lié pour le trou dans le puits si et seulement si :

$$\frac{4\pi^2 m^* B q a^2}{h^2} > 1 \quad [4.2]$$

où h est la constante de Planck, a est le paramètre de maille et m^* est la masse effective du porteur. Le puits est donc incapable de piéger le porteur ou de diminuer son énergie si q_0 est inférieur à $q^* = h^2/4\pi^2 m^* B a^2$. Dans le cas où cette condition ne serait pas satisfaite, le polaron serait instable et pratiquement aucune variation de masse effective ne serait enregistrée (par rapport à celle en réseau fixe). Cette condition est évidemment remplie plus facilement lorsque les porteurs possèdent une masse effective importante, comme c'est le cas pour les trous d'une bande de valence étroite ou pour les porteurs d'une orbitale d .

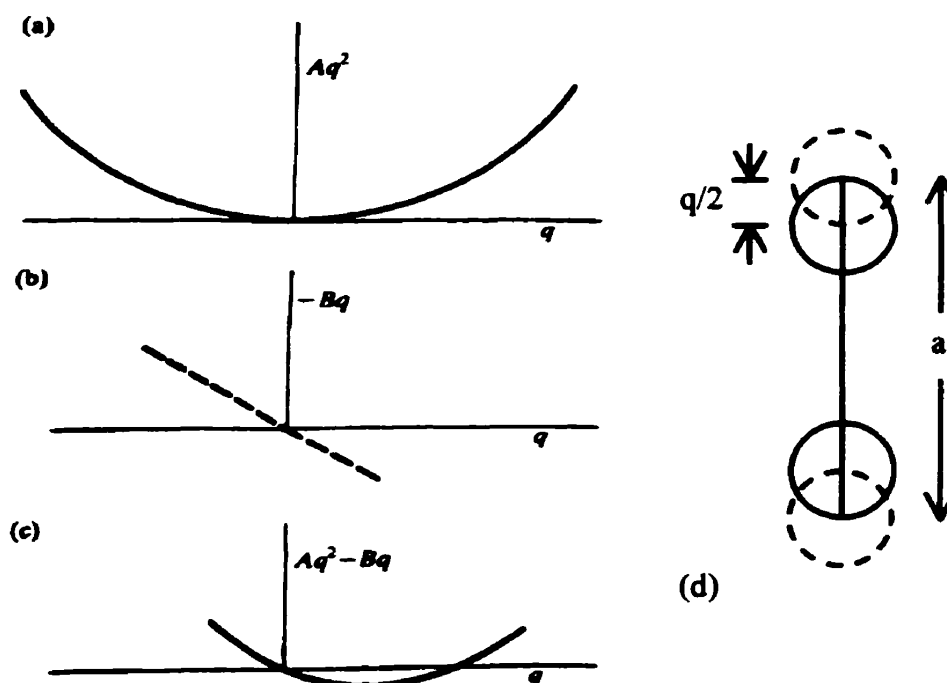


Figure 4.2 - Schéma énergétique du système polaronique en fonction de q .
 a) Énergie élastique emmagasinée lors du déplacement relatif de deux atomes, b) Énergie du trou sur deux sites déformés, c) Énergie totale du système.^[4.2] d) Déplacement relatif q par rapport au paramètre de maille a .

La figure 4.3 illustre les étapes principales menant au déplacement du polaron dans le réseau cristallin. Dans les trois schémas, chaque ligne verticale correspond à un système de deux atomes identiques tel que celui décrit précédemment. L'espacement entre les lignes horizontales correspond à la distance interatomique du cristal, a . Lorsqu'un de ces systèmes contient un porteur de charge, l'espacement interatomique varie et devient d . L'énergie élastique emmagasinée dans ce système sera alors décrite par le déplacement relatif des deux atomes, $q = |d-a|$. On considère uniquement les déplacements atomiques perpendiculaires à la direction de propagation du porteur, de telle sorte que la distance entre chacun des systèmes atomiques est fixée à a .

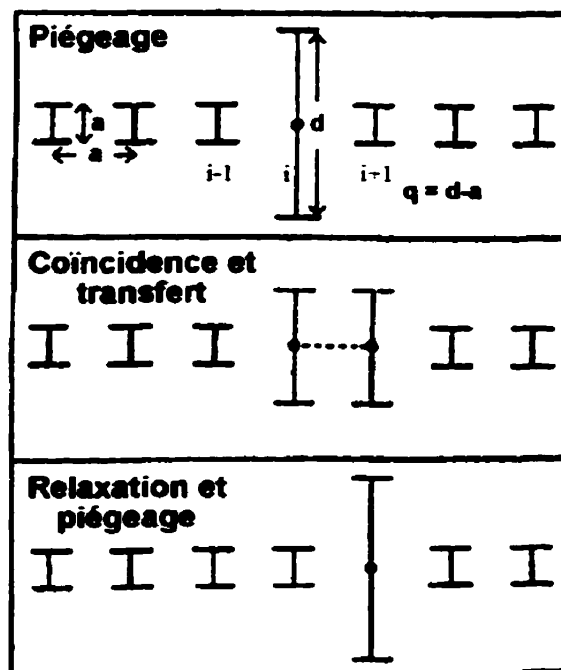


Figure 4.3 - Illustration du mécanisme de saut aléatoire activé thermiquement. a) État initial, le polaron est au centre du réseau (site i). b) Coïncidence de deux sites voisins et transfert du porteur de charge. c) Le polaron est sur le site voisin et le réseau se relaxe.^[4.8]

Une distorsion thermique du réseau peut momentanément porter les niveaux énergétiques de deux sites voisins (dont un est occupé par un porteur) à la même valeur. Par définition, ces sites voisins déformés également sont alors en coïncidence. Dans cette situation, le polaron peut « sauter » sur le site voisin. Ici, on fait l'hypothèse que l'énergie thermique du site distordu est dissipée rapidement dans le réseau de façon à piéger le porteur dans le site voisin. L'énergie thermique nécessaire pour déformer les sites i et $i+1$ à une valeur q , $E_{th}(q)$, est :

$$E_{th}(q) = A(q_0 - q)^2 + Aq^2 = A(q_0^2 - 2q_0q + 2q^2) \quad [4.3]$$

et l'énergie vibrationnelle minimum nécessaire pour atteindre la coïncidence est obtenue en minimisant cette expression par rapport à q :

$$dE_{th}/dq = 0 \rightarrow q = \frac{1}{2}q_0 \quad [4.4]$$

$$E_{th}(\frac{1}{2}q_0) = \frac{1}{2}Aq_0^2 = \frac{1}{2}W_p = W_H$$

où, W_H , est l'énergie d'activation thermique pour le saut. Il est possible de montrer que la probabilité de coïncidence est égale au produit de la fréquence principale d'oscillation des atomes, ν_0 , par le facteur de Boltzmann, $\exp(-W_H/k_B T)$, où k_B est la constante de Boltzmann. Lors d'une coïncidence, le porteur ne passe pas toujours sur le site adjacent. Ce passage est décrit par la probabilité de transfert lors d'une coïncidence, p . Ainsi, la probabilité de saut, P , est décrite par :

$$P = p\nu_0 \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right) \quad [4.5]$$

Lors d'une coïncidence, deux situations peuvent se produire :

1. **Cas adiabatique :** Le porteur s'ajuste rapidement aux mouvements du réseau lorsqu'il y a coïncidence. Les ions sont alors supposés fixes par rapport à l'électron. Parce que ce dernier fait plusieurs aller-retour entre les deux sites avant que la coïncidence ne se relaxe, l'énergie d'activation pour le saut est réduite par l'énergie cinétique du porteur, $W_H = \frac{1}{2}W_p - J$ (J sera décrit plus exactement à la §4.5). Dans ce cas, il est très probable que le porteur saute sur le site voisin si une différence de potentiel est appliquée à l'échantillon. On pose alors $p=1$.^[4.10]
2. **Cas non-adiabatique :** Le porteur n'a pas le temps de s'ajuster aux mouvements du réseau et manque plusieurs coïncidences avant d'enfin « sauter » sur un site adjacent. L'énergie d'activation pour le saut est $W_H = \frac{1}{2}W_p$. Dans ce cas, les ions sont mobiles et p , inférieur à l'unité, est donné par^[4.7] :

$$p = \frac{1}{\nu_0} \left(\frac{\pi J^2}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{W_p k_B}} \right) \frac{1}{\sqrt{T}} \quad [4.6]$$

L'expression de base reliant la mobilité de dérivation à P est:

$$\mu = \frac{ea^2}{k_B T} P \quad [4.7]$$

Ainsi, dans le cas non-adiabatique, la mobilité des porteurs sera inférieure à celle obtenue pour le cas adiabatique.

La figure 4.4 illustre l'énergie du polaron en fonction d'un paramètre x défini comme suit : $q_i = \frac{1}{2}q_0 - x$ et $q_{i+1} = \frac{1}{2}q_0 + x$. Pour $x = -\frac{1}{2}q_0$, le polaron est sur le site i et pour $x = \frac{1}{2}q_0$, il est sur le site $i+1$. Pour passer d'un site à l'autre, il doit franchir thermiquement une barrière de potentiel W_H . Sur la figure, on constate qu'il peut aussi passer sur le site voisin sans activation thermique à l'aide d'un photon d'énergie $\hbar\omega \cong 4W_H$.^[4.8]

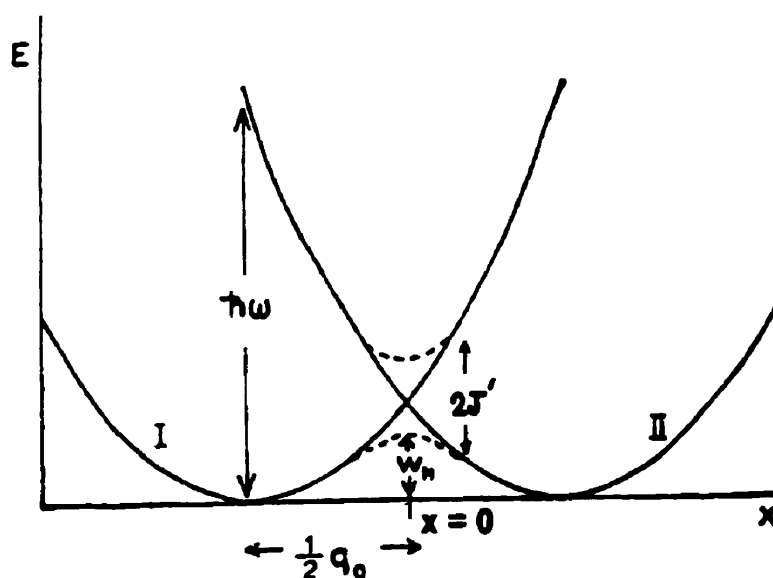


Figure 4.4 - Schéma énergétique du polaron en fonction du paramètre x .^[4.8]

Polarons dans un cristal ionique

L'approche décrite précédemment est valide dans un cristal élémentaire, où une condition nette pour la formation du polaron existe (équation 4.2). Dans un solide ionique, comme le LSM5, le porteur déforme en tout temps son environnement de telle sorte que l'auto-piégeage est toujours possible. De façon très générale, on considère le

cristal comme étant un milieu diélectrique continu. L'énergie potentielle d'un électron situé à une distance, r , loin d'un autre est :

$$V_1 = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\kappa_s' r} \quad [4.8]$$

où e , κ_s' et ϵ_0 sont respectivement la charge élémentaire, la permittivité relative du matériau et la permittivité du vide. Dans le cas où les ions du réseau seraient fixes, le même potentiel s'écrirait :

$$V_2 = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\kappa_\infty' r} \quad [4.9]$$

où κ_∞' est la permittivité relative du réseau fixe (fréquence très élevée, $\nu \rightarrow \infty$). La polarisation du milieu implique donc la formation d'un puits de potentiel décrit par :

$$V_p = V_2 - V_1 = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\kappa_p' r} \quad \text{où} \quad \frac{1}{\kappa_p'} = \frac{1}{\kappa_\infty'} - \frac{1}{\kappa_s'} \quad [4.10]$$

En supposant que cette équation est valide jusqu'à une certaine distance r_p de l'ion sur lequel repose le porteur piégé et que l'électron se déplace beaucoup plus rapidement que les ions (cas adiabatique), celui-ci est piégé dans un puits de potentiel de la forme :

$$V_p(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\kappa_p' r} \quad \text{si } r > r_p \quad \text{et} \quad V_p(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\kappa_p' r_p} \quad \text{si } r \leq r_p \quad [4.11]$$

Une différence de potentiel appliquée sur le matériau a pour effet d'abaisser légèrement un côté du puits par rapport à l'autre et favorise ainsi le déplacement du polaron dans cette direction. Le potentiel vu par l'électron dans un réseau fixe $V(r)$, la fonction d'onde $\psi(r)$ de l'électron localisée sur quelques sites et le potentiel de piégeage $V_p(r)$ sont représentés à la figure 4.5.

En minimisant l'énergie totale du porteur de charge, il est possible d'évaluer, r_p , le rayon de piégeage du polaron. À partir de sa valeur, deux cas limites sont mis en évidence :

1. **Petits polarons** : La masse effective du porteur est très grande de telle sorte que son énergie cinétique est négligeable devant son énergie potentielle due à sa localisation dans le puits. Dans ce cas on trouve que $r_p \leq a$ ce qui suppose que l'électron est localisé sur un seul ion (plus de 50% du temps).
2. **Grands polarons** : La masse effective du porteur est relativement faible, son énergie cinétique devient importante et alors $r_p \gg a$. Dans ce cas, la conductivité du matériau a un comportement métallique, mais est caractérisée par une masse effective importante.

Certains auteurs distinguent aussi le cas des **polarons intermédiaires** où $r_p \geq a$, c'est-à-dire que le polaron est localisé sur seulement quelques sites cristallins. Toutefois, les deux distinctions précédentes suffisent généralement. Dans certains cas, on doit aller plus loin dans le raisonnement et traiter le cas où les électrons environnants « sur-écrantent » la charge du porteur piégé et attirent un autre porteur sur le même site. Ceci donne lieu au phénomène de **bipolaron**.^[4.18]

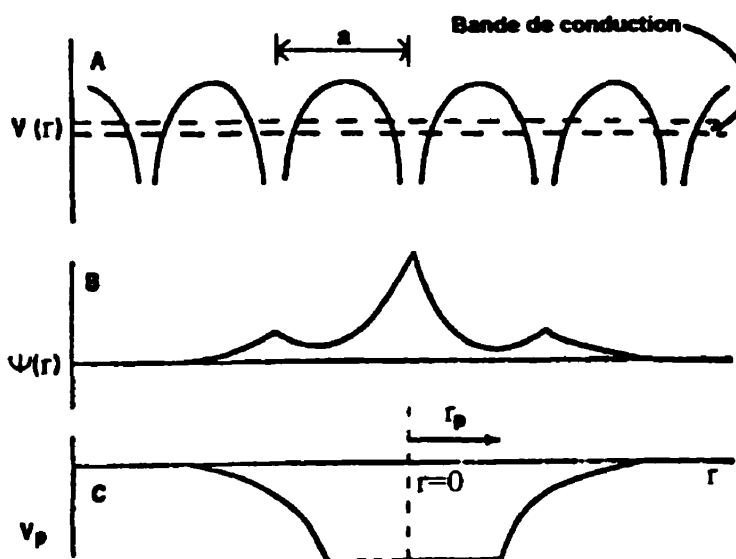


Figure 4.5 - Auto-piégeage d'un électron sur quelques mailles cristallines.

A) Potentiel vu par l'électron dans un réseau fixe $V(r)$, B) la fonction

d'onde de l'électron localisé sur quelques sites $\psi(r)$ et C) le potentiel de piégeage $V_p(r)$. Dans cette figure, a , représente le paramètre de maille.

4.5 Modèle semi-classique d'Holstein

Le problème du polaron a été proposé pour la première fois par Landau en 1933 qui a introduit le concept d'auto-piégeage d'un électron dans le NaCl avec pour but d'expliquer la présence des centres de couleur.^[4.19] Depuis ce temps, le problème du polaron a été étudié par plusieurs auteurs principalement pour expliquer les processus de transport électronique dans les semi-conducteurs polaires et pour interpréter certains phénomènes optiques. On doit un des premiers modèles de transport par petits polarons à Holstein^[4.7] en 1959 qui a étudié leur comportement dans un cristal moléculaire unidimensionnel.

4.5.1 Formalisme

Les bases de la modélisation qu'il en a faite sont contenues dans l'expression de Ψ , la fonction d'onde du système :

$$\psi(r, x_1, \dots, x_N) = \sum_n a_n(x_1, \dots, x_N) \phi(r - na, x_n) \quad [4.13]$$

où les $a_n(x_1, \dots, x_N)$ sont données à partir de l'équation de Schrödinger dépendante du temps suivante :

$$i\hbar \frac{\partial a_n(x_1, \dots, x_N)}{\partial t} = \left[\sum_{m=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x_m^2} + \frac{1}{2} M v_0^2 x_m^2 \right) - A x_n \right] a_n - J[a_{n-1} + a_{n+1}] \quad [4.12]$$

et où ϕ est la fonction d'onde d'un porteur de charge localisé sur le $n^{\text{ième}}$ site moléculaire. Cette dernière est décrite comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (l'approximation des liaisons fortes). Cette approximation est particulièrement bien adaptée à la description des fonctions d'onde des électrons des orbitales d partiellement remplies des métaux de transition (c'est le cas des électrons du

manganèse participant au transport dans le LSM5, §1.2.2). Ici, \hbar , est la constante de Planck divisée par 2π . Les x_i sont les différentes distances interatomiques, M et ν_0 sont respectivement la masse réduite et la fréquence de vibration principale de la molécule formant la maille et r est la distance calculée depuis le centre de l'ion où se localise plus de 50% du temps le porteur.

La somme sur m dans le premier terme de droite de l'équation de Schrödinger représente l'hamiltonien du réseau (respectivement l'énergie cinétique et potentielle) dans l'hypothèse du mouvement harmonique. L'autre terme dans le crochet fait référence à l'interaction porteur-réseau. On suppose que cette interaction est une fonction linéaire de la distance interatomique du site occupé (A est une constante de proportionnalité). Le second terme de droite est proportionnel à l'intégrale de recouvrement d'orbitale électronique, J , et décrit le mouvement du polaron dans le réseau. Si le réseau était fixe (i.e. $x_i = x_0 \forall i$), cette équation serait identique à celle décrivant un électron de Bloch dans le modèle des liaisons fortes. Dans une description plus complète, on devrait aussi ajouter un terme de couplage ion-ion de la forme $\frac{1}{2}M\nu_0^2 x_m x_{m+1}$ pour tenir compte de la dispersion des fréquences de vibration. Cette dispersion doit être prise en compte dans le calcul de la probabilité de transition d'un site à un autre parce que celle-ci est accompagnée de l'absorption et de l'émission simultanée d'un quantum de vibration (un phonon). Par exemple, ceci permet de constater que l'approximation classique qui consiste à remplacer le spectre de fréquence des phonons optiques par une seule fréquence (approximation d'Einstein) conduit à des résultats incompatibles pour ces probabilités de transition.

On peut montrer que le cas du petit polaron est obtenu si la largeur de bande électronique $2J$ est faible devant l'énergie caractéristique $A^2/2M\nu_0^2$ (égale à l'énergie de liaison du polaron, W_p). Dans le modèle d'Holstein, l'intensité de l'interaction porteur-réseau est décrite par une constante d'interaction

$$\gamma_k \equiv \frac{A^2}{2Mv_k^2 \hbar \omega_k} (1 - \cos(ka)) \quad [4.14]$$

qui représente, mis à part le facteur trigonométrique $(1 - \cos(ka))$, le rapport de l'énergie de liaison du polaron sur l'énergie de vibration quantique du réseau à un certain nombre d'onde, k . Cette constante d'interaction est à peu près égale au nombre de phonons entourant le porteur. Dans les matériaux présentant une conductivité décrite par un mécanisme de petits polarons, cette constante est généralement de l'ordre de 5.

4.5.2 Deux types de transition

Afin de décrire le mouvement du polaron dans le cristal, il faut résoudre l'équation de Schrödinger (équation 4.12), ce qui conduit à une matrice de transition de la forme :

$$\langle o' \dots N_k' \dots | V | o \dots N_k \dots \rangle \quad [4.15]$$

où o , o' , N_k et N_k' sont respectivement la position initiale et finale du polaron dans le cristal unidimensionnel et le nombre de phonons avant et après la transition à un certain nombre d'onde, k . Les transitions découlant d'une telle matrice peuvent être regroupées en deux catégories :

1. **Les transitions diagonales** : Ces transitions sont caractérisées par le fait que les nombres quantiques de vibration restent inchangés après la transition (i.e. $N_k' = N_k \forall k$). Dans ce cas le porteur passe d'un site à l'autre en franchissant la barrière de potentiel par effet tunnel.
2. **Les transitions non-diagonales** : Ici, certains nombres quantiques de vibration vont changer d'une (ou deux) unité(s) après la transition. On associe ces transitions à des sauts activés thermiquement d'un site à l'autre.

4.5.3 Mobilité des porteurs en fonction de la température

Dans la théorie des petits polarons, ces deux types de transitions vont donner lieu à un comportement très typique de la mobilité en fonction de la température. On peut résumer de façon très condensée les résultats de l'analyse du problème par Holstein.^[4.7]

D'abord, dans le cas où l'intégrale de recouvrement d'orbitale électronique, J , serait non-nulle, la transition du porteur vers un site voisin serait possible et $o' = o \pm 1$. Si tous les N_k demeurent inchangés, c'est une transition diagonale. Si certains N_k varient d'une (ou deux) unité, la transition est alors non-diagonale. Ces deux types de transitions jouent des rôles très différents au niveau des propriétés de transport.

Lorsque la température est très faible ($T < 1K$), les transitions diagonales sont dominantes. Elles donnent lieu à la formation d'une bande de Bloch dont la largeur, ΔE , est donnée par le produit de l'intégrale de recouvrement électronique et d'une intégrale de recouvrement vibrationnelle qui est une fonction exponentiellement décroissante des N_k et donc de la température ($\Delta E = 2Je^{-S(\dots N_k \dots)}$). Dans ce domaine des très basses températures, la contribution des transitions non-diagonales à la mobilité résulte seulement en une diffusion des porteurs. Même à $T=0K$, à cause du mouvement de point zéro des ions ($E_{\min} = \frac{1}{2}h\nu_k$), la probabilité de transition non-diagonale n'est pas tout à fait nulle. En l'absence d'autre processus de diffusion (impuretés, défauts structuraux, joints de grain, etc.) ce sont ces transitions qui vont limiter le temps de vie des états de Bloch de la bande polaronique et ainsi, le libre parcours moyen des porteurs.

Avec l'augmentation de la température, la probabilité de transition non-diagonale augmente exponentiellement. Ceci, en conjonction avec une réduction de la largeur de la bande polaronique, donne lieu à une mobilité exponentiellement décroissante. Inévitablement, on atteindra une certaine température de transition, $T_i \cong \frac{1}{2}\theta_D$, (où θ_D est la température de Debye, i.e. la température pour laquelle la moitié des modes de

vibration sont activés) pour laquelle l'incertitude sur l'énergie (h/τ) associée au temps de vie des états de Bloch devient égale à la largeur de la bande polaronique. À cette température, les états de Bloch perdent leurs caractéristiques individuelles (en particulier celles dépendant du nombre d'onde électronique) et la bande polaronique disparaît complètement.

Pour des températures supérieures à T_1 , le mouvement électronique est dominé par un processus invoquant les phonons du système. Ce mouvement possède comme mécanisme de base le saut aléatoire vers un site voisin (transitions non-diagonales). La mobilité sera ainsi proportionnelle à la probabilité de transition non-diagonale et par le fait même, une fonction exponentiellement croissante de la température.

Le développement d'Holstein conduit à deux expressions pour la mobilité électronique. La première exprimant le comportement à basse température (i.e. valide pour $T < T_1$) s'écrit :

$$\mu = \frac{4ev_0 a^2}{k_B T} \left[\gamma \csc h \frac{h\nu_0}{2k_B T} \right]^{1/2} \exp \left(-2\gamma \csc h \frac{h\nu_0}{2k_B T} \right) \quad [4.16]$$

qui devient, en simplifiant les termes trigonométriques en série de Taylor et en remplaçant $\gamma h\nu_0$ par l'énergie de liaison du polaron, W_p (équation 4.14) :

$$\mu = \frac{4ea^2}{h} \sqrt{\frac{2W_p}{k_B}} \frac{1}{T^{1/2}} \exp \left(-\frac{4W_p k_B T}{h^2 \nu_0^2} \right) = \frac{C_{\text{basse}}}{T^{1/2}} \exp(-C_{\text{exp}} T) \quad [4.17]$$

Ce qui nous intéresse particulièrement ici, c'est le comportement de la mobilité en fonction de la température. Puisque le terme en $T^{-1/2}$ de même que celui en $\exp(-T)$ décroissent tous deux avec la température, on s'attend à ce que la mobilité décroisse au moins jusqu'à une certaine valeur de la température T_1 . Le reste des paramètres entrant dans le modèle pouvant être traité comme des constantes (C_{basse} et C_{exp}). Toutefois, le paramètre de maille a , ainsi que la constante d'interaction γ , montre une faible dépendance avec la température, mais celle-ci est négligeable devant $T^{-1/2} \exp(-T)$.

La seconde expression pour la mobilité, valide pour $T > T_t$ est :

$$\mu = \frac{2\pi e a^2 v_0}{k_B T} \frac{J^2}{h^2 v_0^2} \left[\frac{\pi}{\gamma \csc h \frac{h v_0}{2k_B T}} \right]^{1/2} \exp\left(-2\gamma \tanh \frac{h v_0}{4k_B T}\right) \quad [4.18]$$

qui peut aussi être réécrite en simplifiant les termes trigonométriques et en remplaçant $\gamma h v_0$ par l'énergie de liaison du polaron, W_p (équation 4.14) :

$$\mu = \frac{e a^2}{k_B} \left(\frac{\pi J^2}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{W_p k_B}} \right) \frac{1}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{W_p}{2k_B T}\right) = \frac{C_{\text{bande}}}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right) \quad [4.19]$$

Jusqu'à ce que $k_B T$ soit à peu près égale à W_H , l'énergie d'activation pour le saut, le terme en $\exp(-1/T)$ va dominer celui en $T^{-3/2}$ et la mobilité augmentera avec un comportement de type Arrhénius. La figure 4.6 tirée de l'article d'Holstein^[4.7] illustre le comportement de la constante de diffusion D , en fonction de l'inverse de la température (par la relation d'Einstein $\mu = eD/k_B T$). Les régimes discutés précédemment de même que la température de transition T_t à laquelle les expressions valides à basse (régime de bande) et à haute (régime de sauts activés thermiquement) température se recoupent y sont montrés.

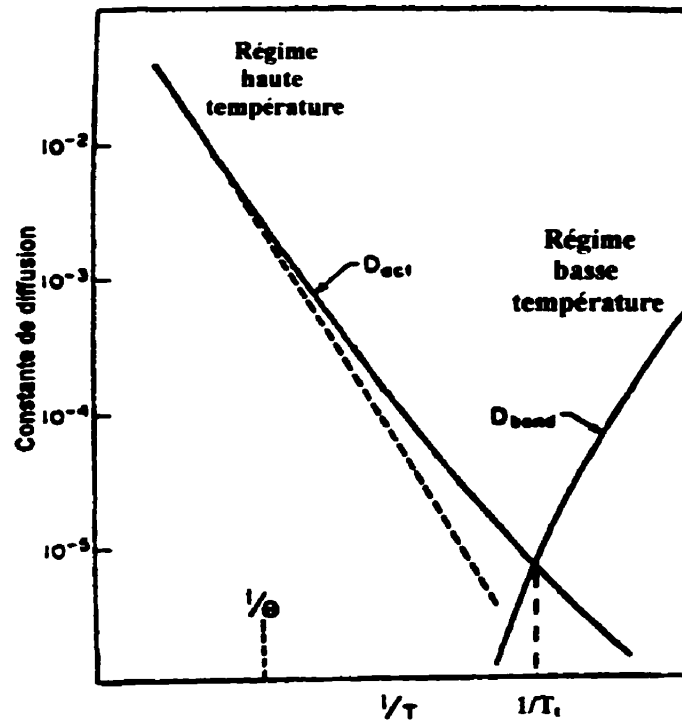


Figure 4.6 - Comportement de la constante de diffusion en fonction de l'inverse de la température dans le modèle polaronique.^[4.7] $T_i \cong \frac{1}{2}\theta_D$

4.5.4 Limitations du modèle d'Holstein

Le modèle semi-classique d'Holstein est basé sur le fait que l'intégrale de recouvrement d'orbitales électroniques, J , peut être traitée comme une perturbation dans l'équation de Schrödinger. Cependant, cette approche n'est valide que pour de faibles valeurs de J . Dans le régime des hautes températures, il existe donc une condition sur la valeur de J pour laquelle le traitement perturbatif est valide. Cette condition est donnée par :

$$J \ll J_{\max} = W_p^{1/2} \left(\frac{k_B T}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\hbar \nu_0}{\pi} \right)^{1/2} \quad [4.20]$$

Lorsque J devient supérieur à J_{\max} , les résultats obtenus précédemment ne sont plus applicables. Dans ce cas, c'est le modèle adiabatique qui s'applique. De plus, on doit garder en tête que les résultats obtenus sont basés sur un modèle unidimensionnel et

qu'un modèle bi- ou tridimensionnel de la mobilité donnerait des résultats légèrement différents.^[4.7, 4.9]

4.6 Phénomène de corrélation

Le temps caractérisant la relaxation du réseau est essentiellement l'inverse du paramètre décrivant la largeur de bande du spectre de phonons. Dans le cas où la dispersion est faible, il est possible que le prochain déplacement du porteur ait lieu avant que la distorsion associée à la dernière coïncidence ne se soit complètement dissipée. Dans ce cas, on parle de sauts corrélés.^[4.20]

Ici, le porteur passe d'un site à l'autre plusieurs fois avant qu'il n'y ait relaxation complète de la déformation du réseau et qu'il soit piégé sur l'un ou l'autre des sites. Cet effet a tendance à réduire la mobilité des porteurs par rapport à la valeur calculée soit dans le cas non-adiabatique (Holstein)^[4.7] ou adiabatique (Emin et Holstein)^[4.10]. De plus, dans le cas où le porteur se déplace d'un site à l'autre en un temps beaucoup plus court que le temps pris pour dissiper la déformation, l'énergie d'activation nécessaire pour le passage du porteur est fonction du temps. Lors de la coïncidence à $t=0$, où t représente le temps, elle sera nulle parce que, par définition, les deux sites en cause sont au même niveau d'énergie. Par la suite, elle augmentera avec le temps jusqu'à atteindre sa valeur maximale, $E_a(t_{\text{relax}}) = W_p/2$, lorsque le réseau est complètement relaxé autour du polaron. La probabilité d'un saut vers un "nouveau" site adjacent, lorsque l'électron chevauche déjà deux sites déformés est supérieure à la probabilité d'un saut simple d'un site à un autre. Ceci s'explique parce que la relaxation de la déformation des deux premiers sites envoie une certaine quantité d'énergie élastique sur les sites voisins des mailles déjà en coïncidence. Ces sites adjacents ont donc une plus grande probabilité de se déformer que ne le prévoit l'expression pour la probabilité de coïncidence. L'énergie d'activation nécessaire au passage du porteur sur un nouveau site à partir de deux sites déjà en coïncidence est la différence d'énergie entre l'énergie nécessaire pour atteindre une triple coïncidence, ϵ_3 , et celle permettant le saut lorsqu'il y a coïncidence (i.e. dans

le modèle d'Holstein $\varepsilon_3 - W_p/2 \approx W_p/6$). Comme l'énergie d'activation permettant le saut lorsqu'il y a coïncidence est fonction du temps, celle nécessaire au saut sur le troisième site sera donc aussi dépendante du temps écoulé entre le saut initial et le second (i.e. $E_a(t)$ varie entre $E_a(t=0) \approx W_p/6$ et la valeur de l'énergie d'activation relaxée $W_p/2$). On voit donc que la corrélation a pour effet de réduire sensiblement l'énergie d'activation du mécanisme.

On calcule une valeur limite de la mobilité au-dessus de laquelle on doit tenir compte du phénomène de corrélation^[4.20]:

$$\mu_{\text{Lim}} = \left(\frac{ea^2 \Delta v}{k_B T} \right) \left(\frac{k_B T}{W_p} \right)^{3/2} \quad [4.21]$$

où Δv est la largeur de la bande de phonons optiques. Typiquement, cette mobilité limite varie entre 0,1 et 1 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.^[4.20] De façon très grossière, on peut donc affirmer que le régime non-adiabatique devrait primer lorsque le temps de résidence sur l'ion accepteur est grand (i.e. lorsque la mobilité est très faible, $\mu \ll 0,1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Pour $\mu \lesssim 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, c'est le régime adiabatique sans-corrélation et si $\mu > 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ c'est le régime adiabatique avec corrélation.

4.7 Régime de basse température

Un des résultats les plus intéressants de la théorie polaronique pour un réseau cristallin est le fait qu'à basse température l'énergie de point zéro permette au polaron de passer d'une molécule à l'autre sans activation thermique en entraînant la polarisation du réseau avec lui.^[4.7] Le polaron se comporte alors comme un porteur de charge lourd dont le comportement est décrit par un mécanisme de bande usuel. Plutôt que d'utiliser directement les expressions développées par Holstein présentées à la §4.5.3 pour décrire le mouvement à basses température, une approche plus directe, utilisant le modèle de bande et les résultats d'Holstein, peut être utilisée (Austin et Mott).^[4.8]

Dans cette approche, la masse effective du polaron est calculée en faisant correspondre l'énergie d'un polaron se déplaçant au zéro absolu de température (à un certain nombre d'onde k) avec l'énergie du polaron exprimé dans un modèle de bande pour de faibles valeurs de k (i.e. $\hbar^2 k^2 / 2m_p$ où m_p est la masse effective du polaron). Un calcul quantique donne pour l'énergie du polaron au dessus du bas de la bande^[4.7]:

$$2J_p (1 - \cos(ka)) \quad [4.22]$$

où

$$J_p = \hbar v_0 \exp(-\gamma) \quad \text{ou} \quad J \exp(-\gamma) \quad [4.23]$$

respectivement pour le cas adiabatique et non-adiabatique. Dans cette expression, $2J_p$ est la largeur de la bande polaronique. En développant 4.22 en série de Taylor pour de faibles k et en égalant cette valeur avec $\hbar^2 k^2 / 2m_{pol}$, on obtient:

$$m_{pol} = (\hbar^2 / 8\pi^2 J a^2) \exp(\gamma) \quad (\text{non-adiabatique}) \quad [4.24]$$

et

$$m_{pol} = (\hbar / 8\pi^2 v_0 a^2) \exp(\gamma) \quad (\text{adiabatique}) \quad [4.25]$$

Dans les équations 4.24 et 4.25, la quantité γ dépend de l'énergie vibrationnelle des ions. Lorsque le mouvement de point zéro des ions est dominant, dans la plage de température $T \lesssim \frac{1}{4}\theta_D$, celle-ci est constante et égale à γ_0 . À plus haute température, cette quantité tend vers

$$\gamma = \gamma_0 (1 + 4k_B T / \hbar v_0) \quad [4.26]$$

ce qui correspond à une croissance exponentielle de la masse effective avec la température et ainsi à une décroissance rapide de la mobilité. Dans le cas adiabatique, il n'existe pas de prédiction théorique claire décrivant la variation de la largeur de la bande polaronique avec la température, mais une décroissance un peu moins rapide est anticipée.^[4.8] Lorsque la conduction se fait dans une large bande de conduction, la mobilité de dérive est donnée par $\mu = e\tau / m_{pol}$ où τ est le temps de passage d'un site à un autre. Toutefois, dans le cas où la largeur de bande est inférieure à $k_B T$, tous les états sont équiprobables et la mobilité est alors donnée par $\mu = (e/k_B T) \langle v^2 \tau \rangle =$

$(ea^2/h)(J_p/k_B T)(\tau/h)$, où v est la vitesse des porteurs et $\langle v^2 \tau \rangle$ est la moyenne sur toute la bande.

En résumé, le transport électronique par petits polarons est un mécanisme complexe et certains aspects de la théorie demeurent encore litigieux. Afin d'appliquer les résultats de la théorie existante à des cas pratiques, il est nécessaire de connaître de quelle façon les petits polarons se déplacent dans le matériau à l'étude (i.e. de façon adiabatique ou non, avec ou sans corrélation) et de distinguer les plages de température où la mobilité est décrite par différentes expressions. La majeure partie de la théorie polaronique est basée sur la description de la mobilité en fonction de la température. Toutefois, dans le cas qui nous intéresse, nous mesurons la conductivité du matériau plutôt que directement sa mobilité ($\sigma = ne\mu$). Des hypothèses sur le comportement de la densité de polaron en fonction de la température, $n(T)$, devront donc être faites.

CHAPITRE V

TRANSPORT ÉLECTRONIQUE DANS LES COUCHES MINCES DE $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

5.1 Introduction

L'objectif principal de ce travail consiste en l'étude du transport électronique dans les couches minces de LSM5. Les précédents chapitres ont montré que les couches obtenues par DAL (même si elles ne sont pas parfaites) présentent des caractéristiques suffisamment proches de celles attendues. L'étude de leur conductivité électronique est donc faite en supposant que ces films sont parfaits. Dans ce chapitre, on montre que les mesures de conductivité totale en fonction de la température effectuées sur le LSM5 peuvent être décrites par un mécanisme de transport par petits polarons se déplaçant adiabatiquement.

Afin de déterminer si les mesures de conductivité électronique sont bien celles que l'on devrait normalement obtenir, celles-ci sont comparées à des mesures effectuées en volume ainsi qu'à certaines mesures provenant de la littérature. On a noté (§3.4.3) que le comportement thermique de la conductivité des couches minces est très différent de celui observé en volume. Toutefois, lorsque que les mesures sont traitées dans le modèle des petits polarons, il est possible de montrer que ces deux comportements sont en fait très similaires. Puisque le comportement de la conductivité est différent à haute et à basse température, une étude sommaire de la conductivité des couches minces à basse température est aussi présentée. On montre que les paramètres physiques tirés de l'analyse des données à basse température sont compatibles avec ceux décrivant le comportement à température plus élevée.

5.2 Description des mesures de conductivité dans le modèle polaronique

En fonction de la discussion du chapitre IV (principalement §4.5.3), la mesure de la conductivité d'une couche mince de LSM5 effectuée sur une large plage de températures (figure 3.10) permet de mettre en évidence que le transport électronique se fait par un mécanisme de petits polarons dans le LSM5. À partir de maintenant, les mesures de conductivité seront discutées dans le cadre de ce modèle.

Comme énoncé au chapitre précédant, dans le cas d'un transport polaronique, celui-ci peut être adiabatique ou non-adiabatique. À partir des résultats de la §4.4 qui dictent le comportement de $\mu(T)$ dans le régime à haute température, on déduit $\sigma(T)$. Dans le cas adiabatique :

$$\sigma = ne\mu = \frac{C_{\text{adiab}}}{T} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right) = \frac{3}{2} \frac{ne^2 a^2 v_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{W_P - 2J}{2k_B T}\right) \quad [5.1]$$

le facteur 3/2 est un facteur de forme qui tient compte du fait que le polaron doit se déplacer sur un réseau triangulaire dans le cristal tridimensionnel.^[5.1] Pour le cas non-adiabatique :

$$\sigma = ne\mu = \frac{C_{\text{non-adiab}}}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right) = \left(\frac{ne^2 a^2}{k_B} \frac{\pi J^2}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{W_P k_B}}\right) \frac{1}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{W_P}{2k_B T}\right) \quad [5.2]$$

En regardant les équations 5.1 et 5.2, on constate que les mesures de conductivité à haute température devraient former une droite lorsque exprimées sous la forme $\log(\sigma T)$ vs $1/T$ si le cas adiabatique s'applique et sous la forme $\log(\sigma T^{3/2})$ vs $1/T$ dans le cas non-adiabatique. La transposition des mesures de conductivité en couche mince à haute température pour les modèles polaroniques adiabatique et non-adiabatique est présentée à la figure 5.1. Dans les deux cas, la corrélation est très bonne. Les mesures de conductivité en volume sont aussi exprimées dans chacun des modèles et les corrélations sont semblables à celles obtenus pour les couches minces (tableau 5.1).

Les équations des droites de corrélation et les coefficients de corrélation linéaires aux deux modèles, pour les mesures en couche mince et en volume présentés à la figure 3.8, sont donnés au tableau 5.1. Même si les deux modèles polaroniques semblent à priori décrire les données adéquatement, le coefficient R^2 est légèrement plus près de l'unité dans le cas adiabatique. Ce résultat n'est pas vraiment une preuve, mais semble toutefois indiquer que le comportement est probablement adiabatique.

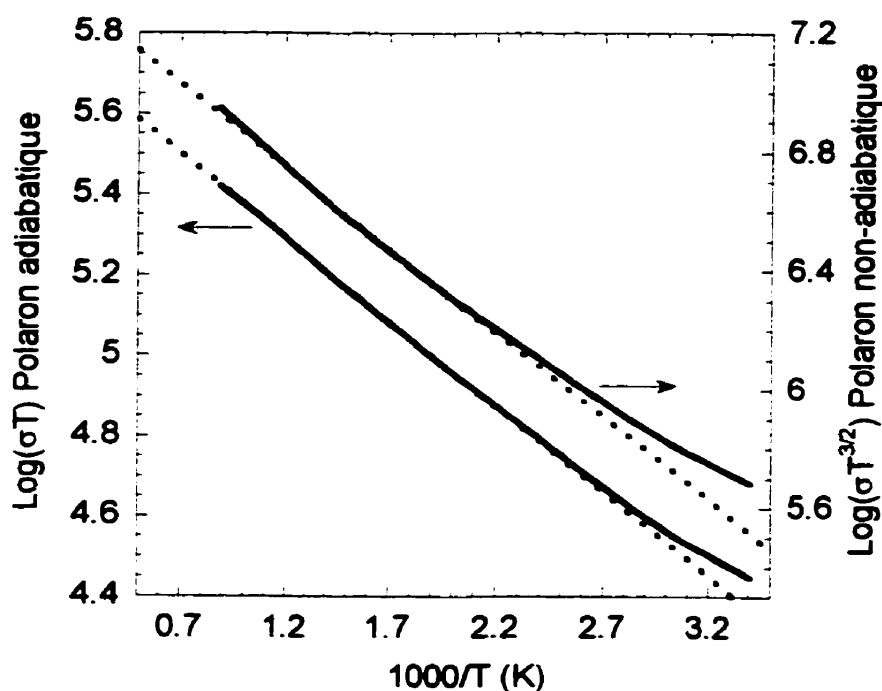


Figure 5.1 - Mesures de la conductivité en fonction de la température pour une couche mince de LSM5 exprimée dans le modèle polaronique adiabatique et non-adiabatique à haute température. La corrélation est faite entre 150°C et 850°C.

Tableau 5.1 - Équations des droites de corrélation et coefficients de corrélation linéaire aux différents modèles pour des mesures de conductivité en couche mince et en volume.

Modèle	Couche mince		Volume	
	Équation	R ²	Équation	R ²
Adiabatique	$y = -0,3652x + 5,7532$	0,9999	$y = -0,1732x + 5,8044$	0,9996
Non-adiabatique	$y = -0,5101x + 7,3915$	0,9984	$y = -0,3498x + 7,4811$	0,9978

5.2.1 Démonstration du déplacement adiabatique des polarons dans le LSM5

Dans le §4.5.4, on indique que le modèle non-adiabatique d'Holstein à haute température (équation 5.2), basé sur un traitement perturbatif de l'intégrale de recouvrement d'orbitale électronique, J , n'est plus valide lorsque celle-ci ne répond pas à la condition décrite par l'équation 4.20. Dans ce cas, c'est le modèle adiabatique qui s'applique. À partir de l'analyse des données expérimentales exprimées dans le modèle polaronique adiabatique ou non-adiabatique pour le LSM5 en volume ou en couche mince, il est possible de montrer que J ne peut être traité par calcul perturbatif et ainsi que le mécanisme de transport est adiabatique.

À partir des données du tableau 5.1 ainsi que des équations 5.1 et 5.2, il est possible d'extraire différents paramètres physiques des mesures de conductivité exprimées dans les modèles polaroniques adiabatique et non-adiabatique. Ceux-ci, calculés pour les données en volume et en couche mince, sont résumés au tableau 5.2. La discussion de ces paramètres dans le reste de cette section permet de montrer que le transport se fait par un mécanisme adiabatique.

Tableau 5.2 - Paramètres physiques tirés de l'analyse des mesures de conductivité exprimées dans les modèles polaroniques adiabatique et non-adiabatique.

		Volume	Couche mince
n	Adiabatique	$9,1 \times 10^{21}$ pol./cm ³	8×10^{21} pol./cm ³
W _H	Adiabatique	34 meV	73 meV
	Non-adiabatique	70 meV	100 meV
W _p	Non-adiabatique	140 meV	200 meV
J	Adiabatique	35 meV	29 meV
	Non-adiabatique	47 meV	49 meV
J _{max}	300K	28 meV	30 meV
	1000K	38 meV	40 meV

Dans les manganites de lanthane, v_0 peut être associé au mode de vibration principal des liaisons Mn-O à environ 554 cm^{-1} ($1,66 \times 10^{13} \text{ Hz}$)^[5,2] et la distance de saut, a , est la distance entre les sites de manganèse : 0,39 nm (i.e. le paramètre de maille du LSM5 (voir §1.2.1)). À partir de ces données, des équations de corrélation au modèle polaronique adiabatique pour les mesures en volume ou en couche mince (tableau 5.1) et de l'équation 5.1, il est possible de déterminer le nombre de polarons par unité de volume dans le matériau. En volume, on déduit une densité de polarons de $9,1 \times 10^{21} \pm 5 \times 10^{20}$ polarons/cm³ et en couche mince de $8 \times 10^{21} \pm 1 \times 10^{21}$ polarons/cm³. L'incertitude sur ces valeurs provient de l'incertitude sur les dimensions des échantillons (celle-ci est plus faible en volume qu'en couche mince).

De la même façon, il est possible de déterminer l'énergie de saut des polarons, W_H. Parce que le coefficient de corrélation linéaire, R^2 , est très élevé pour toutes les droites, l'incertitude sur les énergies d'activation (W_H et W_p) et les paramètres (J et J_{max}) qui en découle est très faible (<1%). En volume, W_H = 34 meV et en couche mince W_H = 73 meV. Avec les équations de corrélation au modèle polaronique non-

adiabatique (tableau 5.1) et l'équation 5.2, il est possible de déterminer l'énergie de liaison du polaron, W_p , et l'intégrale de recouvrement, J . On trouve facilement que $W_p = 140$ meV en volume et $W_p = 200$ meV en couche mince. Avec ces W_p , a , les densités de porteurs calculés dans le cas adiabatique et l'équation 5.2, on calcule J dans le cas non-adiabatique. En volume $J = 47$ meV et en couche mince $J = 49$ meV.

Si on introduit W_p et W_H dans le terme $W_H = (W_p - 2J)/2$ de l'équation 5.1 pour le modèle adiabatique, on obtient $J = 35$ meV en volume ce qui est relativement près de la valeur calculée dans le modèle non-adiabatique $J = 47$ meV. Ceci indique que la valeur de J est cohérente dans les deux modèles.

À partir de l'équation 4.20, on calcule J_{\max} pour le modèle non-adiabatique à deux températures différentes. En volume, on trouve $J_{\max}(300K) = 27$ meV et $J_{\max}(1000K) = 37$ meV. Puisque $J = 47$ meV n'est pas inférieur à J_{\max} entre 300 et 1000 K, alors le modèle non-adiabatique ne s'applique pas. La même démarche peut être faite avec les résultats obtenus en couche mince et les conclusions sont les mêmes. Le transport électronique se fait donc par un mécanisme de petits polarons se déplaçant adiabatiquement dans le LSM5. De plus, cette conclusion est en accord avec le coefficient de corrélation linéaire plus près de l'unité dans le cas adiabatique que dans le cas non-adiabatique observé à la section précédente. À partir de maintenant, l'analyse des résultats est faite dans le modèle polaronique adiabatique.

5.2.2 Démonstration du transport polaronique non-corrélé

Dans le modèle polaronique adiabatique, si les porteurs de charge présentent une mobilité suffisamment grande, il est possible que le déplacement suivant du porteur, après un premier saut, ait lieu avant que la distorsion associée à la dernière coïncidence ne se soit complètement dissipée. Dans ce cas, les sauts sont corrélés (§4.6) et l'énergie d'activation du mécanisme est considérablement réduite.

L'équation 4.21 donne une valeur limite de la mobilité au-dessus de laquelle le phénomène de corrélation doit être traité. Puisque la largeur de la bande de phonons optiques, Δv , est inconnue dans le LSM5, les valeurs typiques pour μ_{Lim} ($\approx 0,1-1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) sont considérées. Le tableau 5.3 présente les conductivités mesurées en volume et en couche mince à différentes températures. En supposant la densité de polarons présentée au tableau 5.2 indépendante de T , les mobilités correspondantes sont aussi données en utilisant $\sigma = ne\mu$. Les mobilités obtenues sont dans la plage de valeurs typiques pour μ_{Lim} . Ceci indique qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de la corrélation dans l'analyse des résultats. Toutefois, comme la valeur exacte de μ_{Lim} est inconnue et que les mobilités sont plus élevées en volume qu'en couche mince, il est possible que la corrélation soit en partie responsable de la faible énergie d'activation obtenue en volume.

Tableau 5.3 - Conductivités mesurées à différentes températures avec les mobilités correspondantes.

Température	Volume		Couche mince	
	σ (S/cm)	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	σ (S/cm)	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
400 K	580	0,40	180	0,12
600 K	550	0,38	230	0,16
800 K	490	0,33	250	0,17
1000 K	430	0,29	250	0,17

5.3 Discussion des résultats en volume et en couche mince

Suite à la démonstration du mécanisme de petits polarons adiabatiques non-corrélés dans le LSM5, nous nous intéressons maintenant aux densités de porteurs et aux énergies d'activation calculées en volume et en couche mince.

5.3.1 Discussion sur les densités de porteurs

La figure 5.2 montre les mesures de conductivité faites en volume et sur les couches minces recuites sous différentes conditions (tableau 3.1) exprimées dans le modèle des petits polarons se déplaçant adiabatiquement. Le tableau 5.4 donne les énergies d'activation, les coefficients de corrélation, les ordonnées à l'origine, ainsi que la densité de polarons calculées (voir §5.2.1) pour quelques échantillons de la figure 5.2. Il est intéressant de constater que la densité de polarons calculée pour les couches minces est à peu près constante pour tous ces échantillons, même si leurs conditions de recuit sont très différentes. De plus, la densité de polarons en couches minces est environ la même que celle calculée en volume. Ce résultat est très important parce que la densité de polarons est une propriété qui dépend uniquement de la composition du LSM5.

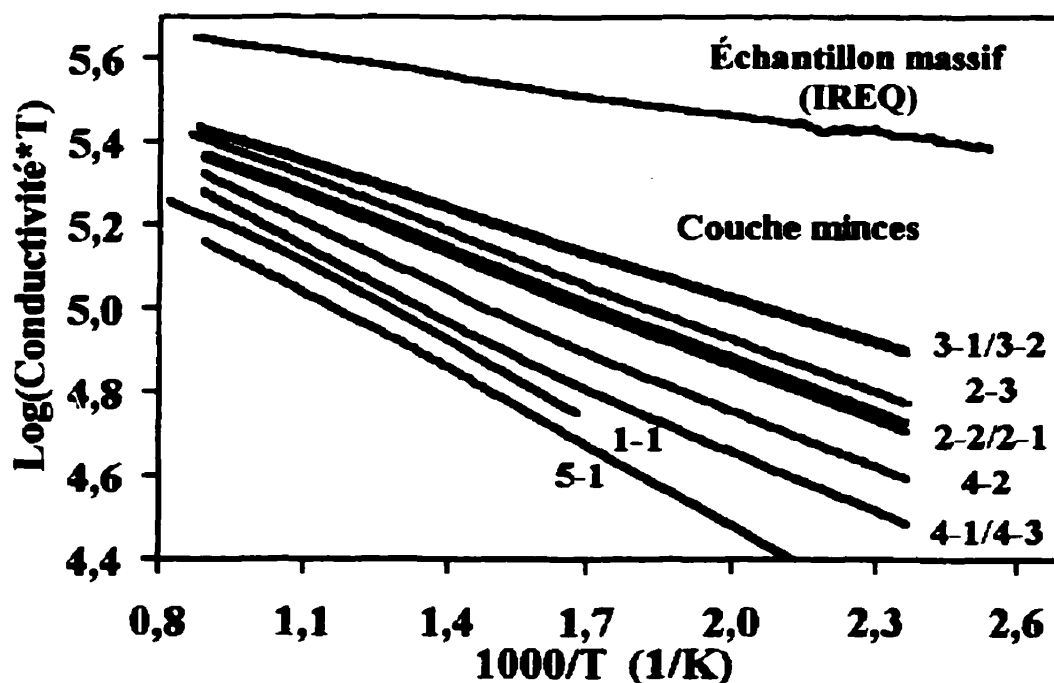


Figure 5.2 - Comparaison entre les mesures de conductivité faites en volume et sur les couches minces recuites sous différentes conditions. Chacun des essais est décrit au tableau 3.1.

Tableau 5.4 - Énergies d'activation, coefficients de corrélation, ordonnées à l'origine et densités de polarons calculées pour quelques échantillons de la Figure 5.2.

Echantillon	W_H (meV)	R^2	Ordonnée à l'origine	n (pol./cm ³)
Volume	34	0,9996	5,8044	$9,1 \times 10^{21}$
2-1	91	0,9999	5,7708	8×10^{21}
3-1	74	0,9999	5,7532	8×10^{21}
4-1	110	0,9989	5,7793	9×10^{21}
5-1	120	0,9997	5,7007	7×10^{21}

Dans les manganites de lanthane dopées au strontium, lorsqu'un atome La^{+3} est substitué par un atome Sr^{+2} , un électron est libéré. Puisqu'elle est obtenue par dopage stœchiométrique, la densité de porteurs est donc pratiquement indépendante de la température. La densité de porteurs nominale du LSM5 peut donc être évaluée simplement. Dans le LSM5, la moitié des atomes de lanthane est substituée par des atomes de strontium. Ceci génère un demi-électron par maille élémentaire. Puisque le volume de la maille est de $(0,39 \text{ nm})^3$, la densité de porteurs nominale est $8,4 \times 10^{21} \text{ pol./cm}^3$. Cette valeur correspond très bien aux différentes densités de polarons présentées au tableau 5.4. Il est possible d'en déduire que la stœchiométrie des échantillons en couches minces ou en volume est très proche de la stœchiométrie nominale du LSM5.

Les densités de porteurs calculées en couches minces sont légèrement inférieures à celle trouvée en volume. Différentes hypothèses peuvent être élaborées pour tenter d'expliquer ce phénomène. Une première hypothèse consisterait à soutenir que la composition des couches minces serait différente de celle de l'échantillon massif. Ceci est difficile à vérifier par les techniques d'analyse chimique présentées au chapitre II : les écarts observés dans les densités correspondraient à des variations de concentration

inférieures à 5%, donc dans les limites de l'erreur expérimentale. De plus, ceci ne permettrait pas d'expliquer pourquoi l'échantillon 5-1, recuit dans l'azote, montre une densité de porteurs plus faible que les autres alors qu'il présente à peu près la même composition.

La deuxième hypothèse conduit à considérer la température maximale atteinte durant le recuit des couches minces (i.e. 850°C pour ces couches minces, voir tableau 3.1) : celle-ci ne serait pas suffisante pour activer électriquement tous les sites de substitution. Les sites des échantillons 2-1, 3-1 et 4-1 seraient activés respectivement à 93, 89 et 94% alors que ceux de l'échantillon 5-1 ne le seraient qu'à 79%. Comme le recuit sous azote est moins efficace au niveau de la cristallisation des films que les recuits sous air ou sous oxygène (§3.3.2.2), il est possible que pour la même température de plateau moins de sites soient activés. Ceci pourrait expliquer la plus faible densité de porteurs pour l'échantillon 5-1. Pour justifier cette seconde hypothèse, il faudrait, entre autres, vérifier si un recuit à plus haute température (voir §3.3.2.3) permettrait d'augmenter la densité de porteurs.

5.3.2 Discussion sur les énergies d'activation

Si la densité de porteurs est commune à tous les échantillons, il en va tout autrement de leur énergie d'activation. Non seulement un écart important est observé entre les mesures en volume et en couches minces, mais il semble qu'elle dépende aussi des conditions de recuit pour les couches minces. À la section précédente, on a mentionné qu'un phénomène de corrélation pourrait expliquer, en partie, la faible énergie d'activation observée en volume. Il serait toutefois étonnant que ce phénomène soit le seul responsable de l'important écart entre les valeurs observées en couches minces et en volume. Pour tenter d'expliquer ceci, on peut baser l'argumentation sur les observations de différents auteurs^[5.3, 5.4, 5.5] selon lesquels l'énergie d'activation serait proportionnelle à la déformation de la maille élémentaire (ou à l'angle formé par

les liens Mn-O-Mn). L'énergie d'activation minimum est obtenue pour la structure non-déformée.

Dans l'hypothèse selon laquelle un recuit à 850°C ne suffirait pas à activer électriquement tous les sites de substitution, il est possible que des atomes n'ayant pas pu trouver leur position d'équilibre se retrouvent en position interstitielle et que certains sites présentent des lacunes. Dans ce cas, plusieurs mailles se trouvent déformées et contribuent à l'augmentation de l'énergie d'activation moyenne. Toutefois, il est difficile d'observer une corrélation entre le pourcentage de sites activés électriquement et l'énergie d'activation.

Une autre explication du comportement de l'énergie d'activation pourrait résider dans la taille des grains. En effet, nous avons déjà mentionné (§2.3.5) que la taille des grains augmente avec la température de recuit. Les grains dans les couches recuites à 850°C font environ 200 nm (par interpolation) alors que ceux de l'échantillon en volume font environ 5 µm. On a déjà démontré, par microscopie électronique en transmission, que la largeur des joints de grain est environ de 1 nm pour des couches minces de manganites de lanthane (i.e. seulement trois ou quatre mailles élémentaires).^[5,6] Les mailles se trouvent alors très distordues dans les joints de grains et comme mentionné plus tôt, l'énergie d'activation correspondant à ces régions doit être beaucoup plus élevée que celle du matériau de grain. En faisant certaines hypothèses, il est possible de calculer l'énergie d'activation moyenne d'un joint de grains.

Le matériau est modélisé comme une série de résistances de grain, séparées par des résistances de joints de grains. On fait l'hypothèse que la contribution des joints de grains à la conductivité est négligeable en volume (mesures IREQ) et que la conductivité dans les grains des couches minces a le même comportement que celle en volume. Tout le traitement est fait dans le modèle adiabatique. La résistivité engendrée par un grain en série avec un joint de grain est d'abord évaluée :

$$\frac{1}{\sigma_{mes}} = \frac{\frac{1}{\sigma_g} d_g + \frac{1}{\sigma_{jg}} d_{jg}}{d_g + d_{jg}} \cong \frac{1}{\sigma_g} + \frac{d_{jg}}{d_g \sigma_{jg}} \quad [5.3]$$

$$\sigma_{mes} \cong \frac{d_g \sigma_g \sigma_{jg}}{d_g \sigma_{jg} + d_{jg} \sigma_g}$$

où σ_{mes} , σ_g , σ_{jg} , d_g et d_{jg} sont respectivement la conductivité mesurée, celle dans le grain et dans le joint de grain, le diamètre moyen des grains et la largeur du joint de grain. Dans le modèle adiabatique, les σ_i sont de la forme de l'équation 5.1. Pour un certain échantillon, les énergies d'activation W_{Hmes} et W_{Hg} , et les paramètres d_g et d_{jg} sont connus et on cherche maintenant W_{Hjg} . Si on exprime l'équation 5.3 en fonction de ce paramètre, on obtient :

$$W_{Hjg} \cong W_{Hmes} + W_{Hg} + k_B T \ln \left(\frac{d_g}{d_{jg}} \left[\exp \left(-\frac{W_{Hg}}{k_B T} \right) - \exp \left(-\frac{W_{Hmes}}{k_B T} \right) \right] \right) \quad [5.4]$$

Avec les données de l'échantillon 3-1 et celles en volume, à $T = 800K$ (i.e. $W_{Hmes} = 74$ meV, $W_{Hg} = 34$ meV, $d_g = 200$ nm et $d_{jg} = 1$ nm), l'énergie d'activation moyenne calculée dans le joint de grain, W_{Hjg} , est 380 meV. Cette valeur d'énergie d'activation est physiquement compatible avec des énergies de sauts de petits polarons dans des mailles très distordues. Comme la taille de grains en couche mince est supposée ne dépendre que de la température de recuit et que toutes les couches minces du tableau 5.4 ont été recuites à la même température, elles devraient donc toutes avoir la même énergie d'activation. En réalité, il semble que l'énergie d'activation dépende aussi des propriétés morphologiques des couches minces qui, elles, dépendent à leur tour des conditions de recuit. Dans le cas où les couches seraient sous contraintes mécaniques ou présenteraient des défauts physiques, le raisonnement précédent ne pourrait s'appliquer intégralement. C'est probablement ce qui explique les variations entre l'énergie d'activation des différents échantillons.

Pour s'assurer de la validité de cette approche, une autre étude devrait être faite sur des couches épitaxiales présentant différentes tailles de grains. À partir de l'évaluation de l'énergie d'activation moyenne dans le joint de grains, il serait alors possible de prédire les énergies d'activation pour des couches avec une certaine taille de grains ou encore de calculer la taille des grains à partir de l'énergie d'activation mesurée. À première vue, le comportement de la conductivité en fonction de la température des couches minces semble très différent de celui observé en volume. Toutefois l'analyse actuelle a permis d'exprimer un certain nombre de similitudes entre ces deux cas.

5.4 Comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature

Il existe très peu de publications faisant mention de mesures de conductivité sur le LSM5 en couches minces^[5,7] ou en volume^[5,7, 5.8]. La figure 5.3 présente des mesures de conductivité en volume (IREQ, van Roosmalen et Gharbage) et en couche mince (cette étude et Gharbage). Le tableau 5.5 présente différents paramètres tirés de l'analyse des courbes de la figure 5.3. Les couches minces de Gharbage de 1 μm d'épaisseur sont produites par pulvérisation RF sur un substrat de YSZ et recuites à 900°C. Lorsque nos mesures en couches minces sont comparées à celles-ci, on constate que nous obtenons des conductivités beaucoup plus élevées sur toute la plage de température. Parce que les couches de Gharbage sont deux fois plus épaisses et déposées sur un substrat présentant un coefficient d'expansion thermique en accord avec celui du LSM5, elles auraient dû être plus conductrices. Par contre, l'énergie d'activation obtenue est voisine de la nôtre, ce qui indiquerait une morphologie semblable de leurs couches. Comme les films de Gharbage ont été recuits à 900°C, ils présentent probablement des grains de dimensions comparables à ceux que nous obtenons par recuit à 850°C. Cette observation est donc compatible avec l'hypothèse selon laquelle l'énergie d'activation dépend de la taille des grains.

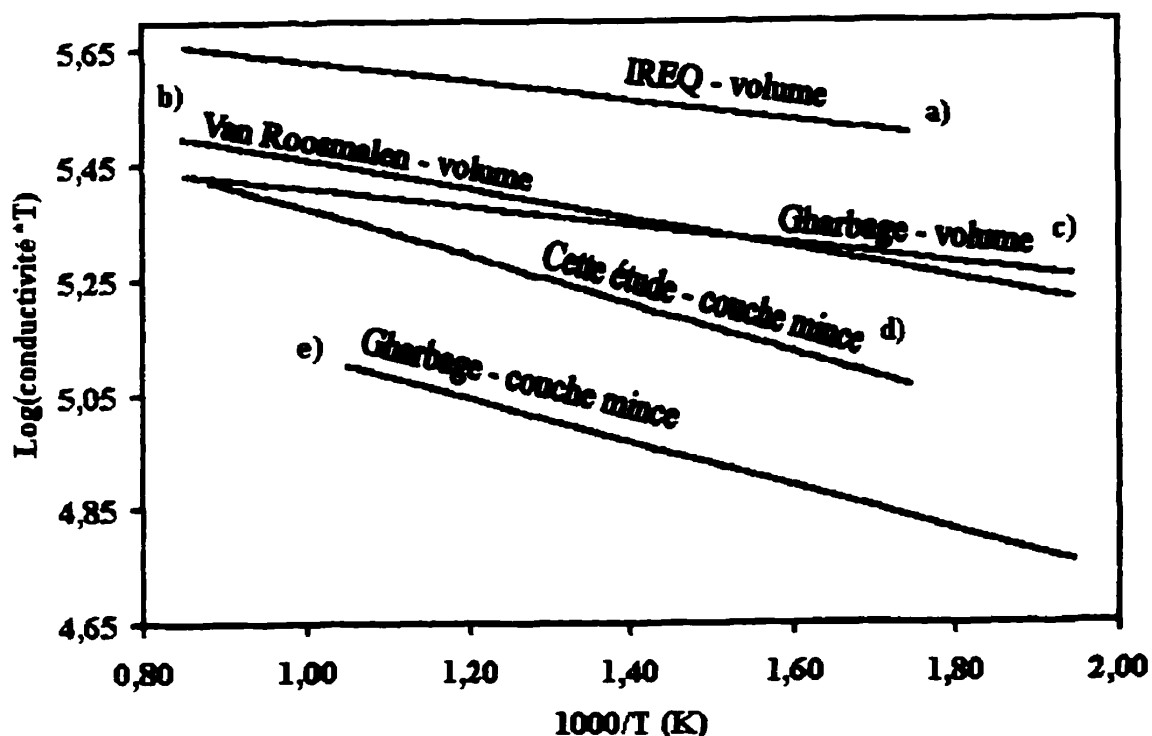


Figure 5.3 - Comparaison des mesures de conductivité avec la littérature.

a) En volume, IREQ. b) En volume, Van Roosmalen et al.^[5.8] c) En volume, Gharbage et al.^[5.7] d) En couche mince, cette étude (couche de 380 nm). e) En couche mince, Gharbage et al (couche de 1 μm).^[5.7]

Tableau 5.5 - Énergie d'activation, coefficient de corrélation linéaire, ordonnée à l'origine et densité de porteurs calculés à partir des mesures de conductivité présentées à la figure 5.3.

Échantillon	W_H (meV)	R^2	Ordonnée à l'origine	n (pol./cm^3)
a) Volume IREQ	34	0,9996	5,8044	$9,1 \times 10^{21}$
b) Volume Roosmalen	52	-	5,7217	$7,5 \times 10^{21}$
c) Volume Gharbage	32	-	5,56	$5,2 \times 10^{21}$
d) C.M. Cette étude	83	0,9999	5,7916	9×10^{21}
e) C.M. Gharbage	81	-	5,38	3×10^{21}

Comme on pourrait s'y attendre, les conductivités en volume sont plus élevées qu'en couche mince. Si les mesures de conductivité de Gharbage en volume sont comparées aux mesures en volume de l'IREQ, il est intéressant de constater que les remarques faites pour les couches minces s'appliquent aussi en volume. C'est-à-dire que la conductivité est plus élevée pour les mesures de l'IREQ sur toute la plage de température, que les énergies d'activation mesurées sont à peu près les mêmes. On constate aussi que l'écart relatif ($\log(\sigma T)$) entre les données en couche mince et en volume est à peu près le même pour nos mesures que pour celles de Gharbage. Le changement de pente entre l'échantillon massif et en couche mince est semblable dans les deux groupes. De plus, à l'intérieur d'un groupe, les ordonnées à l'origine obtenues en volume et en couche mince sont voisines.

L'ordonnée à l'origine obtenue par Gharbage indique une densité de porteurs très faible (tableau 5.5) qui ne correspond pas vraiment à celle du LSM5. Ceci s'expliquerait bien par un mauvais transfert de la stœchiométrie de la cible vers le substrat, probablement attribuable à la technique de dépôt (pulvérisation cathodique), ou par le fait qu'une grande partie des sites de substitution ne soient pas activés électriquement. Toutefois, comme l'ordonnée à l'origine en volume conduit à peu près à la même densité de porteurs, l'explication ne réside pas dans le transfert de stœchiométrie, mais plutôt dans la composition de l'échantillon massif qui doit être différente de celle du LSM5.

Les résultats observés en volume par van Roosmalen, bien que différents de ceux de l'IREQ, peuvent être expliqués en fonction de la discussion de la §5.3. D'abord, la densité de porteurs calculée est assez près de celle attendue pour le LSM5. Ceci indique que la composition de la cible est effectivement celle du LSM5. Deuxièmement, l'énergie d'activation est un peu plus élevée que celle des mesures de l'IREQ. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la taille des grains de l'échantillon de van Roosmalen est plus faible que celle de l'échantillon caractérisé à l'IREQ.

5.5 Mesures de conductivité à basse température

En plus de fournir une preuve de la conduction polaronique dans le LSM5, l'étude de la conductivité à basse température est intéressante parce que les mécanismes du transport électronique sont différents à haute et à basse température. La majeure partie de ce mémoire a été consacrée à l'étude de la conductivité à haute température où les électrons se déplacent par sauts activés thermiquement vers un site voisin. À basse température l'énergie de point zéro permet au polaron de passer d'une molécule à l'autre sans activation thermique en entraînant la polarisation du réseau avec lui (§4.7). Le polaron se comporte alors comme un porteur de charge lourd dont le comportement peut être décrit par un mécanisme de bande usuel. Cette étude à basse température est très succincte parce que très peu de mesures ont été faites jusqu'à présent, que ce soit sur les couches minces ou sur des échantillons massifs.

Lorsque la température est inférieure à $\theta_D/2$ (où θ_D est la température de Debye), les porteurs commencent à se déplacer par bande, mais avec une masse effective importante. Pour décrire leur mouvement, les équations de la §4.7 peuvent être utilisées. À basse température, deux régimes de conduction de bande sont observés. Le premier à $T < \theta_D/4$ est lié au mouvement de point zéro des ions qui domine le nombre de phonons thermiques; dans ce régime la masse effective des porteurs est presque constante. Dans le second, lorsque la température se situe entre $\theta_D/4$ et $\theta_D/2$, une augmentation exponentielle de la masse effective est observée due à la croissance du nombre de phonons. La figure 5.4 montre les mesures de conductivité sur une couche mince de LSM5 à basse température (figure 3.9) exprimées dans le modèle de bande. Les deux régimes de conduction sont clairement visibles et situent $\theta_D/4$ vers 120 K. Ceci est cohérent avec la température correspondant au minimum de conductivité de la figure 3.10 qui situe $\theta_D/2$ vers 288 K.

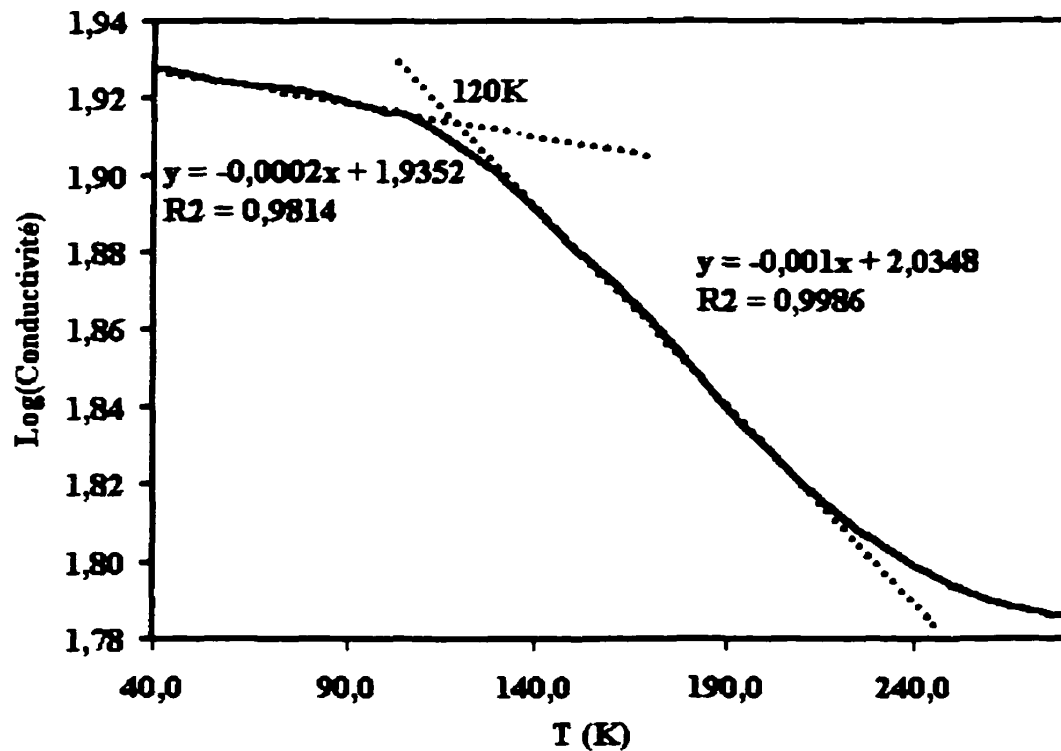


Figure 5.4 - Mesures de conductivité sur une couche mince de LSM5 à basse température exprimées dans le modèle de bande.

En supposant que le transport se fait dans une large bande (cette hypothèse sera justifiée dans quelques lignes), lorsque $T < \theta_D/4$, la conductivité est à peu près constante et est décrite par (§4.7):

$$\sigma = \frac{8\pi^2 v_0 a^2 n e^2 \tau}{h} \exp(-\gamma_0) \quad [5.5]$$

Si on fait l'hypothèse que la conductivité est à peu près constante à $\sigma \cong \log^{-1}(1,92) = 83$ S/cm et l'on remplace les différents paramètres par les valeurs utilisées précédemment, on trouve:

$$\tau \exp(-\gamma_0) = 1,3 \times 10^{-16} \text{ s} \quad [5.6]$$

Lorsque $\theta_D/4 < T < \theta_D/2$, la conductivité dépend de la température selon:

$$\sigma = \frac{8\pi^2 v_0 a^2 n e^2 \tau}{h} \exp\left(-\gamma_0 \left(1 + \frac{4k_B T}{h v_0}\right)\right) \quad [5.7]$$

En utilisant les mêmes valeurs que précédemment pour les différents paramètres et utilisant la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de corrélation de la figure 5.4, on trouve, $\gamma_0 = 0,46$. Cette valeur de constante d'interaction pour le mouvement de point zéro correspond bien à la valeur attendue. En effet, à l'aide des équations 4.14 et 4.26, il est possible de montrer que

$$\gamma_0 = \frac{W_p}{h v_0 + 4k_B T} \quad [5.8]$$

L'énergie de liaison du polaron a été évaluée en couche mince à haute température ($W_p = 200$ meV, tableau 5.2). Si on utilise une température au centre de la plage où la mesure de l'énergie de liaison du polaron est valide ($T \cong 1000K$), on trouve $\gamma_0 = 0,49$, valeur presque identique à celle obtenue à partir de 5.7. Cette excellente corrélation indique que les résultats obtenus à basse température sont liés à ceux obtenus à haute température.

Il est maintenant possible de justifier l'hypothèse du transport dans une large bande. Au chapitre IV, nous avons indiqué que pour que le traitement en bande large soit valide, il fallait que la largeur de bande polaronique soit supérieure à l'énergie thermique. La largeur de la bande polaronique est donnée par $2J_p = 2J \exp(-\gamma)$ (équation 4.23). Pour le transport adiabatique dans les couches minces, on a trouvé (tableau 5.2), $J = 29$ meV. À l'aide de $\gamma_0 = 0,46$ et de l'équation 4.26, on calcule γ pour une température au centre de la plage $\theta_D/4 < T < \theta_D/2$, i.e. $\gamma(170 K) = 0,85$. On trouve alors une largeur de bande de 25 meV, ce qui est un peu supérieur à l'énergie thermique, 14 meV.

Avec la valeur de γ_0 et l'équation 5.6, on trouve que le temps de passage du polaron d'un site vers un autre à basse température est très court ($\tau = 2 \times 10^{-16}$ s). À

l'aide du paramètre de maille, a , il est simple d'évaluer la vitesse des polarons dans la couche à basse température, $v_{\text{pol}} = a/\tau = 1,95 \times 10^8$ cm/s, ce qui est dans l'ordre de grandeur de la vitesse des électrons dans un métal. Pour fins de comparaison, il serait intéressant de connaître la vitesse des polarons à haute température. À $T = 1000$ K, la constante d'interaction est de 2,77. Avec cette constante et l'équation 4.25, on calcule que la masse effective du polaron est 59 fois la masse électronique. L'énergie cinétique du polaron $\frac{1}{2}m_{\text{pol}}v_{\text{pol}}^2$ est égale à J . Avec la valeur de J donnée au tableau 5.2 pour le cas adiabatique en couche mince $J = 29$ meV, on trouve $v_{\text{pol}} = 1,3 \times 10^6$ cm/s. Cette valeur, 150 fois plus petite que celle trouvée à basse température, montre bien que le transport par saut est plus lent que le transport par bande.

En résumé, au début de l'étude, différentes observations semblaient indiquer que le comportement de la conductivité dans le LSM5 était assez singulier. Notamment, nous avons constaté que la conductivité passait d'un comportement métallique à semi-conducteur simplement en réduisant l'épaisseur de l'échantillon. Après avoir effectué des mesures de conductivité à basse température, nous avons mis en évidence que le transport dans le LSM5 n'était ni métallique, ni semi-conducteur, mais plutôt polaronique. Plus précisément, il a été montré que les porteurs de charge sont en fait des petits polarons se déplaçant adiabatiquement. Une fois le mécanisme de transport identifié, des corrélations entre les mesures en volume et en couche mince ont pu être mises en évidence. En particulier, nous avons constaté que les densités de porteurs étaient très près de la densité de porteurs nominale du LSM5, que ce soit en volume ou en couche mince. En plus de confirmer le comportement polaronique, l'analyse des mesures de conductivité à basse température a permis d'extraire des paramètres physiques compatibles avec ceux tirés de l'analyse des résultats à haute température. Ceci venait appuyer le choix des différents mécanismes de conduction utilisés à haute et à basse température pour décrire les résultats.

5.6 Discussion sur l'effet de l'épaisseur de la couche sur la conductivité

Nous n'avons pas fait de mesures systématiques de l'effet de l'épaisseur sur la conductivité des couches minces de LSM5. Toutefois, il est intéressant de discuter théoriquement des résultats que l'on pourrait obtenir. Dans les métaux, la contribution de l'interaction des porteurs de charge avec la surface et l'interface film/substrat à la conductivité totale devient de plus en plus importante avec la réduction de l'épaisseur de la couche. Plusieurs modèles et théories ont été proposés pour décrire cet effet sur les propriétés électriques des métaux (modèle de Thomson (1901), théorie de Fuchs-Sondheimer, modèle de Mayadas et Shatzkes).^[5,9] Dans un métal, une épaisseur réduite a pour effet de diminuer le libre parcours moyen des porteurs dans une direction. Ceci conduit directement à une réduction de la conductivité de la couche mince. Toutefois, dans le cas présent, le principal mécanisme de transport électronique n'est pas métallique (du moins à haute température) mais plutôt polaronique. Puisque le transport par petits polarons se fait par sauts entre sites voisins, les modèles proposés pour décrire ce phénomène dans les métaux ne s'applique pas directement. Toutefois, à cause de la localisation des phénomènes liés au transport par petits polarons, il est raisonnable de croire que les propriétés électriques des couches minces de LSM5 seraient liées à l'épaisseur par des phénomènes différents de ceux rencontrés dans les métaux et que cette dépendance soit moins prononcée.

Évidemment, la discussion précédente tient seulement dans le cas d'une épitaxie parfaite entre le LSM5 et son substrat. Plus l'épaisseur est réduite, plus l'influence du substrat devient importante. Le poli du substrat contribue à rendre négligeable la rugosité de l'interface avec la couche de LSM5. Par contre, l'influence d'un coefficient d'expansion thermique différentiel appréciable demeure toujours présent. Il est donc fort probable que le réseau du LSM5 soit déformé près du saphir ce qui affecterait la conductivité du matériau en modifiant l'énergie d'activation locale du processus de transport. Une dégradation chimique à l'interface LSM5/substrat à haute température

pourrait aussi modifier le transport près de l'interface. Il est donc possible que la conductivité des couches minces de LSM5 soit légèrement dépendante de l'épaisseur.

Nous avons montré que le transport dans le LSM5 se fait par sauts activés thermiquement à haute température et par un mécanisme quasi-métallique à basse température. Il serait sûrement intéressant de faire une étude de la conductivité en fonction de l'épaisseur pour des couches minces de LSM5 sur toute la plage de température. Si l'hypothèse développée précédemment est juste, la réduction de la conductivité due à la réduction de l'épaisseur devrait être faible à haute température, mais importante à basse température. En comparant le comportement thermique de la conductivité à celui d'une couche épitaxiale de la même épaisseur, une telle étude pourrait aussi permettre d'évaluer l'accord de maille entre le LSM5 et différents substrats. De plus, en ajustant adéquatement l'épaisseur de la couche et le désaccord de maille, il serait possible de contrôler la variation de la conductivité avec la température dans le régime de saut.

CONCLUSION

Dans ce mémoire de maîtrise, nous avons montré que la combinaison du dépôt par ablation laser et d'un recuit est appropriée pour la préparation de couches minces de LSM5. La caractérisation physico-chimique a permis d'apporter plusieurs contributions à l'étude du LSM5 en couche mince. D'abord, nous avons mis en évidence une ségrégation du strontium à la surface des couches à l'aide d'analyses XPS, RBS et EDS. Ce résultat était attendu puisque des analyses semblables sur des frittés de LSM5 avaient abouti à cette conclusion. À l'aide d'observation par MEB, par microscopie optique et par AFM, nous avons remarqué la présence de cristallites à la surface des couches recuites. La composition de ces cristallites n'a pas pu être évaluée avec précision, mais l'EDS semble indiquer qu'elles sont plus riches en strontium que le reste de la couche. La croissance de ces cristallites avec la température de recuit a aussi été démontrée. Il serait intéressant, voire même nécessaire, d'étudier l'influence que pourraient avoir ces cristallites sur les propriétés électrochimiques des couches minces de LSM5.

L'analyse morphologique des dépôts a permis de relever des problèmes d'adhérence et d'expansion thermique entre le LSM5 et le substrat de saphir. Nous avons observé que, même après des traitements thermiques à faibles températures, des « bulles » et des fissurations apparaissent dans les couches. Ceci résulte en une dégradation importante et irréversible de la couche mince lorsqu'elle est traitée à des températures plus élevées que 865°C. Aussi, nous avons formulé l'hypothèse que l'utilisation d'un substrat présentant un meilleur accord d'expansion thermique avec le LSM5, comme le YSZ ou le LaTiO_3 , aurait pour effet de réduire considérablement ces problèmes. Cette hypothèse reste toutefois à être vérifiée.

Une contribution importante de ce mémoire est l'utilisation de mesures de conductivité in-situ durant le recuit des couches minces pour suivre l'évolution de la

recristallisation. Cette technique a permis d'identifier la température de transition de la phase amorphe vers la phase pérovskite de façon beaucoup plus précise que par XRD. Nous avons aussi montré comment cette technique pouvait être utilisée pour observer l'influence des paramètres de recuit sur la recristallisation. Cette technique pourrait aussi être utilisée pour l'étude des divers mécanismes impliqués durant le recuit (par exemple : l'adsorption d'espèces gazeuses en surface de la couche, leur incorporation au réseau, leur diffusion vers les sites d'équilibre, etc.).

Même si certains auteurs présentent leurs mesures de conductivité en fonction de la température dans le modèle polaronique, aucune démonstration formelle n'est faite quant à la validité d'un tel modèle pour décrire les résultats. À l'aide de mesures de conductivité sur une large plage de température (de 15K à 1173K), nous avons démontré que le transport électronique se fait effectivement par un mécanisme de petits polarons dans le LSM5. De plus, une étude plus poussée des résultats a permis de montrer que les polarons se déplacent adiabatiquement et qu'il est possible de négliger le phénomène de corrélation. Cette conclusion est très importante parce qu'elle permet de lever une certaine confusion dans la littérature. Par exemple, lorsque le transport est traité de façon non-adiabatique pour les mêmes mesures de conductivité, des énergies d'activation environ 10% supérieures sont obtenues.

Même si le comportement thermique de la conductivité est très différent en volume et en couche mince, nous avons trouvé des similitudes importantes lorsque les mesures de conductivité sont exprimées dans le modèle polaronique. La densité de polarons dans les couches minces ($8 \times 10^{21} \pm 1 \times 10^{21}$ pol./cm³) ne dépend pas des conditions de recuit et elle est pratiquement identique à la valeur trouvée dans le matériau massif ($9,1 \times 10^{21} \pm 0,5 \times 10^{21}$ pol./cm³), correspondant bien à la densité de porteurs nominale du LSM5 ($8,4 \times 10^{21}$ pol./cm³). L'intégrale de recouvrement, J , est très semblable en volume (35 meV) et en couche mince (29 meV). De plus, même si les énergies d'activation trouvées en volume ($W_H = 34$ meV) et en couche mince ($W_H = 73$

meV) sont très différentes, nous avons indiqué que les écarts observés peuvent être liés à des différences morphologiques entre les échantillons. En discutant les résultats dans le modèle polaronique, nous avons aussi établi des similitudes entre nos mesures et celles présentées dans la littérature.

En plus d'apporter une démonstration de la conduction polaronique dans le LSM5, l'analyse des mesures de conductivité à basse température a permis de tirer un paramètre physique, $\gamma_0 = 0,46$, de façon indépendante de l'analyse réalisée à haute température. La correspondance de ce paramètre avec celui extrait de l'étude de la conductivité à haute température, $\gamma_0 = 0,49$, justifie les modélisations utilisées dans les deux cas.

RÉFÉRENCES

- [1.1] W.Huebner, D.M.Reed, and H.U.Anderson, Solid Oxide Fuel Cell Performance Studies, Proceedings of the Fuel Cells '97 Review Meeting, 1997
- [1.2] R.Hiskes, S.A.DiCarolus, J.Fouquet, Z.Lu, R.S.Feigelson, R.K.Route, F.Lepplingard, and C.M.Foster, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 335 299 (1994)
- [1.3] B.Gharbage, F.Mandier, H.Lauret, C.Roux, and T.Pagnier, Solid State Ionics, 82 85 (1995)
- [1.4] J.M.DeTeresa, K.Dörr, K.H.Muller, L.Schultz, and T.H.Geballe, Physical Review B, 53 14434 (1996)
- [1.5] G.Jakob, W.Westerburg, F.Martin, and H.Adrian, Physical Review B, 58 14966 (1998)
- [1.6] B.Holzapfel, B.Roas, L.Schultz, P.Bauer, and G.Saemann-Ischenko, Appl. Phys. Lett., 61 3178 (1992)
- [1.7] S.Jin, M.McCormack, T.H.Tiefel, and R.Ramesh, J. Appl. Phys., 76 6929 (1994)
- [1.8] A.Kajimura, H.Sasaki, S.Otoshi, M.Susuki, C.Kurusu, N.Sugiura, and M.Ippommatsu, Solid State Ionics, 82 107 (1995)
- [1.9] L.G.Coccia, G.C.Tyrrell, J.A.Kilner, D.Waller, R.J.Chater, and Ian W. Boyd, Applied Surface Science, 96-98 795 (1996)
- [1.10] M.Jaime, M.B.Salomon, K.Pettit, M.Rubinstein, R.E.Treece, J.S.Horowitz, and D.B.Chrisey, Appl. Phys. Lett., 68 1576 (1996)
- [1.11] J.F.Lawler, J.M.D.Coey, J.G.Lunney, and V.Skumryev, J. Phys. Condens. Matter, 8 10737 (1996)
- [1.12] X.W.Li, Y.Lu, G.Q.Gong, G.Xiao, A.Gupta, P.Lecoeur, J.Z.Sun, Y.Y.Wang, and V.P.Draavid, J. of Appl. Phys., 81 5509 (1997)
- [1.13] M.Ziese and C.Srinitiwara Wong, Physical Review B, 58 11519 (1998)
- [1.14] A.Machida, Y.Moritomo, and A.Nakamura, Phys. Rev. B, 58 R4281 (1998)
- [1.15] H.L.Ju, K.M.Krishnan, and D.Lederman, J. of Appl. Phys., 83 7073 (1998)

- [1.16] M.Meunier, R.Izquierdo, L.Hasnaoui, E.Quenneville, D.Ivanov, F.Girard, F.Morin, A.Yelon, and M.Paleologou, *Appl. Surface Science* **127-129** 466 (1998)
- [1.17] F.Zhong, J.Dong, and Z.D.Wang, *Physical Review B*, **58** 15310 (1998)
- [1.18] S.Jin, M.McCormack, and T.H.Tiefel, *J. Appl. Phys.*, **76** 6929 (1994)
- [1.19] J.M.D.Coey, M.Viret, and L.Ranno, *Physical Review Letters*, **75** 3910 (1995)
- [1.20] J.A.M van Roosmalen and E.H.P.Cordfunke, *Journal of Solid State Chemistry*, **110** 106 (1994)
- [1.21] Z.Li, M.Behrzi, L.Fuerst, and D.Stöver, *Solid State Ionics*, **64** 171 (1992)
- [1.22] G.H.Jonker, and J.H.van Santen, *Physica*, **16** 337 (1950)
- [1.23] A.Chainani, M.Matthew, and D.D.Sarma, *Physical Review B*, **47** 15397 (1993)
- [1.24] C.Zener, *Physical Review*, **81** 440 (1951); **82** 403 (1951)
- [1.25] Z.L.Wang, J.S.Yin, and Y.D.Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **70** 3362 (1997)
- [1.26] R.von Helmolt and J.Wecker, *J. Appl. Phys.*, **76** 6925 (1994)
- [1.27] D.B.Chrisey and G.K.Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1994, 613 p.
- [1.28] H.M.Smith and A.F.Turner, *Appl. Opt.* **4** 147 (1965)
- [1.29] D.Dijkkamp, *Appl. Phys. Lett.* **51** 619 (1987)
- [1.30] P.Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome VI, Masson et Cie Éditeurs, Paris, 1961, 1039 p.

- [2.1] J.Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., 1992, 261 p.
- [2.2] K.Tabata, I.Matsumoto, S.Kohiki, *J. Mat. Sci.*, **22** 1882 (1987)
- [2.3] J.J.Liang, H.S.Weng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** 2563 (1993)
- [2.4] P.Decorse, G.Caboche, L.-C.Dufour, *Solid State Ionics*, **117** 161 (1999)
- [2.5] J.I.Goldstein, *Advanced Scanning Electron Microscopy and X ray Microanalysis*, 2nd Ed., Plenum Press, New York, (1986)
- [2.6] P.Decorse, *Thèse de doctorat*, Université de Bourgogne, France.

- [2.7] A.Poirson, P.Decorse, G.Caboche, L.-C.Dufour, *Solid State Ionics*, 99 287 (1997)
- [2.8] S.N.Magonov and M.-H.Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis, VCH, Germany, 1996, 323 p.

- [3.1] A.Hammouche, E.J.L.Schouler and M.Henault, *Solid State Ionics*, 28-30 1205 (1988)
- [3.2] K.Katayama, T.Ishihara, H.Ohta, S.Takenchi, Y.Esaki and E.Inukai, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 97 1327 (1989)
- [3.3] H.Lauret, E.Caignol and A.Hammou, *Proceeding of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, P.Zeghers, 479 (1991)
- [3.4] J.A.M. Van Roosmalen, J.P.P.Huijsmans and L.Plomb, *Solid State Ionics*, 66 279 (1993)
- [3.5] B.Gharbage, F.Mandier, H.Lauret, C.Roux and T.Pagnier, *Solid State Ionics*, 82 85 (1995)
- [3.6] H.Tagawa, N.Mori, H.Takai, Y.Yonemura, H.Minaniue, H.Inaba, J.Mizusaki, and T.Hashimoto, *Proc. of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, PV97-40 795 (1997)
- [3.7] E.Quenneville, P.Decorse, M.Meunier, F.Morin, and A.Yelon, *Proceedings of the Electrochemical Society*, (1999) (sera publié bientôt).
- [3.8] A.Poirson, P.Decorse, G.Caboche, L.-C.Dufour, *Solid State Ionics*, 99 287 (1997)

- [4.1] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, (1976) 826 p.
- [4.2] N.F.Mott, Conduction in Non-Crystalline Materials, Oxford Science publication, Oxford, (1987) 128 p.

- [4.3] C.Kittel, Introduction to Solid State Physics, Seventh edition, John Wiley and Sons Inc., NewYork, (1996) 673 p.
- [4.4] S.V.Vonsovsky and M.I.Katsnelson, Quantum Solid-State Physics, Solid State Sciences 73, Springer-Verlag, Berlin, (1983) 505 p.
- [4.5] J.T.Devreese, Polarons in Ionic Crystals and Polar Semiconductors, North-Holland Publishing Company, (1972) 807 p.
- [4.6] C.Kuper, Polarons and Excitons, Oliver and Boyd Ltd, London, (1963) 381 p.
- [4.7] T.Holstein, Annals of physics, 8 325-389 (1959)
- [4.8] I.G.Austin and N.F.Mott, Adv. Phys. 18 41 (1969)
- [4.9] W.E.Spear, Advances in Physics, 23 523 (1974)
- [4.10] D.Emin and T.Holstein, Annals of physics, 53 439-520 (1960)
- [4.11] M.Jaime, H.T.Hardner, M.B.Salomon, M.Rubinstein, P.Dorsey, and D.Emin, Phys. Rev. Lett., 78 951 (1997)
- [4.12] W.E.Spear, J. Non-Cryst. Solids, 1 197 (1969)
- [4.13] Y.G.Zhao, S.B.Ogale, R.Shreekala, Z.W.Dong, S.P.Pai, M.Rajeswari, T.Venkatesan, W.L.Cao, W.Lu and C.Lee, Phys. Rev. Lett., 81 1310 (1998)
- [4.14] M.Jaime, M.B.Salomon, M.Rubinstein, R.E.Treece, J.S.Horwitz, and D.B.Chrisey, Phys. Rev. B, 54 11914 (1996)
- [4.15] M.F.Hundley and J.J.Neumier, Phys. Rev. B, 55 11511 (1997)
- [4.16] J.-S.Zhou and J.B.Goodenough, Phys. Rev. B, 58 R579 (1998)
- [4.17] G.Wellein and H.Fehske, Physical Review B, 58 6208 (1998)
- [4.18] V.N.Kostur and P.B.Allen, Phys. Rev. B, 56 3105 (1997)
- [4.19] L.D.Laudau, Phys. Z. Sowjetunion, 3 664 (1933)
- [4.20] D.Emin, Phys. Rev. Lett., 25 1751 (1970)

- [5.1] D.Emin and T.Holstein, Annals of physics, 53 439-520 (1960)
- [5.2] A.Machida, Y.Moritomo, and A.Nakamura, Physical Review B, 58 R4281 (1998)

- [5.3] D.C.Worledge, G.J.Snyder, M.R.Beasley, T.H.Geballe, R.Hiskes, and S.DiCarolis, *J. Appl. Phys.*, **80**, 5158 (1996)
- [5.4] J.M.De Teresa, K. Dörr, K.H.Müller, and L.Schultz, *Phys. Rev. B*, **58** R5928 (1998)
- [5.5] J.Fontcuberta, B.Martínez, A.Seffar, S.Pinol, J.L.García-Munoz, and X.Obradors, *Physical Review Letters*, **76** 1122 (1996)
- [5.6] A.Gupta, G.Q.Gong, G.Xiao, P.R.Duncombe, P.Lecoeur, P.Trouilloud, Y.Y.Wang, V.P.Dravid, and J.Z.Sun, *Physical Review B*, **54** R15629 (1996)
- [5.7] B.Gharbage, F.Mandier, H.Lauret, C.Roux and T.Pagnier, *Solid State Ionics*, **82** 85 (1995)
- [5.8] J.A.M.Van Roosmalen, J.P.P.Huijsmans and L.Plomp, *Solid State Ionics*, **66** 279 (1993)
- [5.9] M.Meunier et L.Martinu, Couches minces : notes de cours, École Polytechnique de Montréal (1996)

Références non-citées dans le texte

- [1] É.Quenneville, Étude des effets de la pression d'oxygène sur les dépôts de couches minces de NASICON obtenus par ablation laser : Rapport de stage, GPGM, École Polytechnique de Montréal, Été 1996, 42 p.
- [2] É.Quenneville, Étude et caractérisation de couches minces de cobaltites de lanthane obtenues par ablation laser : Rapport de stage, GPGM, École Polytechnique de Montréal, Été 1997, 32 p.
- [3] J.S.Binette, Étude sur la caractérisation des couches minces de LSM5 : Rapport de stage, GPGM, École Polytechnique de Montréal, Été 1998, 20 p.
- [4] J.-P.Smits, Étude de la conductivité électrique de couches minces de manganite de lanthane : Rapport de stage, GPGM, École Polytechnique de Montréal, Été 1998, 13 p.

- [5] M.Lavertu, Étude de la cristallisation de couches minces de manganites de lanthane : Rapport de projet de fin d'études, GPGM, École Polytechnique de Montréal, Hiver 1998, 28 p.
- [6] P.Decorse, Caractérisation structurale par diffraction de rayons X des couches minces de LSM5 déposées par PLD sur Al_2O_3 monocristallin (saphir) : Rapport d'avancement, GPGM, École Polytechnique de Montréal, Automne 1998, 9 p.
- [7] M.D.Brossard, Fabrication et caractérisation de capteurs potentiométriques à électrolyte solide pour la détection de l' O_2 gazeux : Rapport de projet de fin d'études, GPGM, École Polytechnique de Montréal, Automne 1998, 18 p.
- [8] P.Decorse, Études par XPS des couches minces de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ déposées par ablation laser : Rapport d'avancement, GPGM, École Polytechnique de Montréal, Hiver 1999, 13 p.